



Impact du soufre sur le transport des platinoïdes par les fluides hydrothermaux

Clement Laskar

► To cite this version:

Clement Laskar. Impact du soufre sur le transport des platinoïdes par les fluides hydrothermaux. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. ⟨NNT : 2022TOU30068⟩. ⟨tel-04387808⟩

HAL Id: tel-04387808

<https://theses.hal.science/tel-04387808v1>

Submitted on 11 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
Clément LASKAR**

Le 8 mars 2022

**Impact du soufre sur le transport des platinoïdes par les fluides
hydrothermaux**

Ecole doctorale : **SDU2E - Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de
l'Espace**

Spécialité : **Sciences de la Terre et des Planètes Solides**

Unité de recherche :
GET - Géosciences Environnement Toulouse

Thèse dirigée par
Gleb POKROVSKI

Jury

M. Laurent TRUCHE, Rapporteur
M. Andreas C. SCHEINOST, Rapporteur
M. Mathieu SALANNE, Rapporteur
M. Stefano SALVI, Examineur
M. Jean-Louis HAZEMANN, Examineur
Mme Isabelle MARTINEZ, Examinatrice
M. Gleb POKROVSKI, Directeur de thèse
M. Marc BLANCHARD, Président



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Clément LASKAR

Le 8 mars 2022

Impact du soufre sur le transport des platinoïdes par les fluides hydrothermaux

École doctorale et discipline ou spécialité

ED SDU2E : Sciences de la Terre et des Planètes Solide

Unité de recherche

Géosciences Environnement Toulouse (GET-OMP)

Directrice(s) ou Directeur(s) de Thèse

Gleb POKROVSKI

Jury

Laurent Truche, Professeur à U. Grenoble Alpes, ISTERre, Rapporteur

Andreas C. Scheinost, Directeur de recherche ESRF, Rapporteur

Mathieu Salanne, Professeur à Sorbonne U., PHENIX, Rapporteur

Stefano Salvi, Chargé de recherche CNRS, GET-OMP, Examineur

Jean-Louis Hazemann, Directeur de recherche CNRS, NEEL, Examineur

Isabelle Martinez, Maîtresse de conférences à U. de Paris, IPGP, Examinatrice

Gleb Pokrovski, Directeur de recherche CNRS, GET-OMP, Directeur de thèse

Marc Blanchard, Directeur de recherche CNRS, GET-OMP, Président du jury

Remerciements

En avant-propos, je voudrais préciser que j'ai pu réaliser ce travail de thèse au sein du laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, en bénéficiant d'une bourse généreusement accordée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche, et de l'Innovation (MESRI), ainsi que de l'aide de financements de l'ANR RadicalS, de l'Institut Carnot ISIFoR (grant OrPet), et du CNRS (bourse PtS3-MetalloMix-2021), qui m'ont toujours offert un environnement de travail idéal pour mener à bien l'ensemble de mes recherches.

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de thèse Gleb Pokrovski, mon maître Jedi (ou Sith ? seigneur (Pal)platine ?) pendant ces 3 années, qui a toujours su être disponible, et qui possède véritablement la « Force » scientifique. Il a su être une source de motivation et a réussi à me guider sur ce long chemin qu'est la thèse de doctorat. Il m'a aussi permis, lorsque la situation sanitaire le permettait encore, d'effectuer de nombreux déplacements enrichissants pour que je puisse à la fois présenter mon travail, mais aussi apprendre scientifiquement, dans de nombreuses écoles thématiques ou bien lors de conférences. J'ai aussi pu effectuer grâce à lui mon premier stage terrain post-bac de géologie dans le Sud de l'Espagne (venant plus du côté -chimie que géo- j'étais novice de ce point de vue), et qui restera un très bon souvenir. Enfin, il m'a montré la valeur d'un travail rigoureux, en me laissant une grande liberté dans mon travail tout en m'accordant une grande confiance.

Je remercie également Rodolphe Vuilleumier qui m'a permis d'appréhender ces techniques de dynamique moléculaire qui m'intriguaient tant quand j'ai commencé ma thèse. Il a toujours su être la source de réflexion avisée, avec une gentillesse qui me permettait de jongler sereinement avec les centaines de milliers d'heures de calcul qu'il m'a accordées, tout en m'accordant lui aussi une grande confiance. Merci aussi à Elsa Desmaele pour ses travaux de modélisations réalisés en amont avec Rodolphe qui m'ont été très utiles.

Je remercie également Elena Bazarkina et Maria Kokh, qui sont déjà passée par l'encadrement de mon directeur de thèse, et chez qui j'ai pu retrouver toute sa rigueur et son esprit scientifique. Maria m'a notamment permis de directement rentrer dans le vif du sujet en me « coachant » en début de thèse alors qu'elle était au laboratoire encore pour quelques mois. Elena m'a, quant à elle, accompagné toutes les fois où ma thèse m'a emmené à Grenoble, et elles sont nombreuses, et a été d'une aide essentielle lors de mes expériences

synchrotron, ne ménageant ni ses efforts ni son temps, et pour ça je l'en remercie tout particulièrement.

Je remercie également Jean-Louis Hazemann et Stefano Salvi, qui ont su m'aider et me donner des conseils judicieux tout au long de ma thèse. Jean-Louis par son expertise a permis de mener à bien deux séries d'expériences synchrotron. Il a aussi toujours su se montrer accueillant et bienveillant, me confiant sans hésiter sa ligne de lumière et son réacteur hydrothermal unique en son genre. Stefano par son approche plus métallogénique m'a aidé à mieux prendre conscience du caractère géo- dans géochimie, et m'a aussi aidé à trouver des échantillons minéralogiques naturels nécessaires à mes expériences.

Je voudrais remercier aussi toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ce travail, et elles sont nombreuses, qu'elles soient techniciens, ingénieurs ou bien chercheurs. Car un travail scientifique, surtout quand il nécessite un travail expérimental, n'est jamais un travail individuel. Un grand merci aussi à toutes les personnes du laboratoire que j'ai pu côtoyer à la fois au labo et en-dehors, et qui ont été essentielles pour rendre ces années agréables comme elles l'ont été. Je pense en particulier à Anne, Audrey, Chiara, Giuseppe, Kassem, Loïs, Louise, Martin, Maxime, Odin, Paty, Rémi, Simon, Sylvain, et malheureusement j'en oublie forcément. Merci aussi à mes collègues de bureau Li Yu, Mathilde, Tuan et Kassem pour leur sympathie et le cadre agréable qu'ils m'ont permis d'avoir durant ma fin de thèse notamment. Merci aussi à Damien que j'ai eu le plaisir d'encadrer en stage de M1.

Je voudrais remercier aussi mes ami(e)s du théâtre d'improvisation et Cie, qui m'ont permis de passer un nombre incalculable de bons moments dans cette charmante ville rose et ses alentours. En particulier merci à Céline, Estefani, Francesco, Guillaume, Louisa, Marlène, Martin, Morgane, Soizic pour n'en citer que quelques-un(e)s, pour qui mon travail se résumait globalement à « étudier des cailloux », mais qui m'ont permis de prendre un recul bienvenu pendant les moments plus difficiles. Je voudrais remercier aussi mes principaux colocataires pendant ces 3 années à savoir Apolline, Jordan, Julia, Maëlise, Mathilde, et Vincent, avec qui j'ai particulièrement apprécié de vivre en communauté et de partager des moments conviviaux, notamment Julia et Vincent qui ont su m'épauler avec sympathie pendant ma fin de thèse. Enfin un merci tout particulier à Hélène, qui m'a accompagné avec bonheur pendant ma période de préparation de l'oral, et m'accompagne toujours depuis.

Je voudrais remercier aussi bien sûr mes amis de Paris, où j'ai tout de même passé mes 24 premières années, notamment Aghiad, Florian, Ghid, Gwenolé, Loïc, Louis, Lucas, Marc, Marianne, Martin, Nadir, Pierre, Rafi, Romain, Ruben, Samuel, Sofiane, Victor, Vincent, que j'ai toujours eu un très grand plaisir à revoir quand je remontais ou qu'ils descendaient, même si la première option a quand même été la plus fréquente pour certains il faut bien le reconnaître. Et même si ces retrouvailles étaient finalement assez rares sur ces 3 années, elles ont toujours su être naturelles et joyeuses. Je voudrais enfin remercier ma famille et en particulier mes parents, avec qui j'ai appris à aborder la vie avec calme et simplicité et les difficultés qu'on peut y rencontrer avec confiance et volonté.

Mais retournons à des considérations plus scientifiques, et comme aurait dit mon grand-père en de pareilles circonstances....

« Réfléchissons vite, réfléchissons bien ! »

Papy Robert

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	7
Liste des abréviations.....	10
Chapitre 1 : Introduction.....	11
1.1 Description des différents fluides hydrothermaux	13
1.2 Le soufre dans les fluides hydrothermaux	19
1.3 Les platinoïdes : cas particulier du platine et du palladium.....	26
1.4 Platine et palladium : minéralogie et métallogénie.....	30
1.5 Complexation aqueuse du platine et du palladium : approche chimique	35
1.6 Mobilité hydrothermale du platine et du palladium	37
1.7 But de la thèse.....	42
Références.....	45
 Chapitre 2 : Matériaux et méthodes.....	 55
2.1 Réacteurs hydrothermaux : approche expérimentale de mesure de la solubilité ..	57
2.2 Protocoles de prélèvement.....	63
2.3 Méthodes analytiques.....	75
2.4 Spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS)	87
2.5 Dynamique moléculaire (MD)	95
2.6 Modélisation thermodynamique	105
Références.....	120
 Chapitre 3 : Exploration du platine avec la spectroscopie d'absorption des rayons X de haute- résolution	 127
3.1 Résumé et en français de l'article : « Exploring platinum using high-energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy » par C. Laskar, E. F. Bazarkina, M. A. Kokh, J.-L. Hazemann, S. Foulon, O. Leynaud, E. Desmaele, and G. S. Pokrovski, soumis à European Journal of Mineralogy le 8 décembre 2021.....	129
3.2 Article : « Exploring platinum using high-energy resolution fluorescence detection X- ray absorption spectroscopy » par C. Laskar, E. F. Bazarkina, M. A. Kokh, J.-L. Hazemann, S.	

Foulon, O. Leynaud, E. Desmaele, and G. S. Pokrovski, soumis à European Journal of Mineralogy le 8 décembre 2021.	133

Chapitre 4 : Stabilité et structure des complexes sulfurés de platine dans les fluides

hydrothermaux.....167

4.1 Résumé en français de l'article : « Stability and structure of platinum sulfide complexes in hydrothermal fluids » par C. Laskar, E. F. Bazarkina, M. A. Kokh, J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, E. Desmaele, et G. S. Pokrovski, en préparation de soumission pour le journal Geochimica et Cosmochimica Acta.	169
4.2 Article : « Stability and structure of platinum sulfide complexes in hydrothermal fluids » par C. Laskar, E. F. Bazarkina, M. A. Kokh, J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, E. Desmaele, et G. S. Pokrovski, en préparation de soumission pour le journal Geochimica et Cosmochimica Acta.....	173
4.3 Appendix A de l'article : « Stability and structure of platinum sulfide complexes in hydrothermal fluids » par C. Laskar, E. F. Bazarkina, M. A. Kokh, J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, E. Desmaele, et G. S. Pokrovski, en préparation de soumission pour le journal Geochimica et Cosmochimica Acta.....	220

Chapitre 5 : Impact de l'ion radicalaire S_3^- sur le transport du platine et du palladium par les fluides hydrothermaux 231

5.1 Impact de l'ion radicalaire S_3^- sur le transport du platine par les fluides hydrothermaux.....	233
5.2 Impact des ions radicalaires S_3^- sur le transport du palladium par les fluides hydrothermaux.....	260
5.3 Implications géochimiques.....	270
5.4 Conclusions.....	274
Références.....	276

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives.....279

6.1 Conclusions.....	281

6.2 Perspectives.....	284
Références.....	290
Annexes : I – X	291
Annexe I : Protocole de nettoyage et de traitement chimiques des flacons en PTFE.....	292
Annexe II : Problématiques de dosage des espèces soufrées dans les expériences en réacteur à cellule flexible	293
Annexe III : Contrôle du protocole d'évaporation des solutions métalliques lors du traitement à l'eau régale	296
Annexe IV : Synthèse du réactif NaHS.....	297
Annexe V : Calcul du nombre optimal de blancs de matrice	298
Annexe VI : Calcul des concentrations en métaux dans le cas de faibles concentrations pour l'ICP-MS et l'ICP-OES	299
Annexe VII : Choix de la taille de boîte pour les modélisations de dynamique moléculaire	300
Annexe VIII : Méthodes de calcul pour l'intégration thermodynamique <i>ab initio</i>	301
Annexe IX : Fondements théoriques des modélisations en thermochimie	307
Annexe X : Calcul des incertitudes pour la méthode d'intégration thermodynamique <i>ab initio</i>	312
Références.....	315
Annexes : XI – XII	317
Article: « The trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids » G.S. Pokrovski, M.A. Kokh, E. Desmaele, C. Laskar, E.F. Bazarkina, A.Y. Borisova, D. Testemale, J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, G. Ferlat, and A.M. Saitta (2021) Proceedings of the National Academy of Sciences 118 (34).	
Article: « Gold speciation in hydrothermal fluids revealed by in situ high energy resolution X-ray absorption spectroscopy » par G.S. Pokrovski, E. Desmaele, C. Laskar, E.F. Bazarkina, D. Testemale, J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, A.P. Seitsonen, G. Ferlat, et A.M. Saitta (2022) American Mineralogist.	

Liste des abréviations

AAS	Atomic absorption spectroscopy
DFT	Density functional theory
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FCR	Flexible cell reactor
FPMD	First principles molecular dynamics
FT	Fourier transform
GF-AAS	Graphite furnace atomic absorption spectrophotometer
HCh	HydroChemistry thermodynamic software
HERFD	High energy resolution fluorescence detection
HKF	Helgeson-Kirkham-Flowers equation of state
HPLC	High performance liquid chromatography
HR-XAS	High-resolution X-ray absorption spectroscopy
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
m	Molality units (number of moles of component per kg of water)
M	Molarity units (number of moles of components per liter of solvent)
m33, m34, m35	Solubility experiments in flexible cell reactor
MD	Molecular dynamics
NR	Nominal-resolution total fluorescence yield
PA1, PA2, PA3	Solubility experiments in quenching reactor
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof functional
ppm, ppb, ppt	Weight units: part-per-million, part-per-billion, part-per-trillion
ps, fs	Picosecond (10^{-12} s), femtosecond (10^{-15} s)
P_{sat}	Pressure of saturated vapor
SEM	Scanning electron microscopy
TR	Transmission
wt%	Weight percents units: part-per-hundred
XANES	X-ray absorption near edge structure
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

Chapitre 1

Introduction

1 Introduction

Dans un premier temps, nous rappellerons ici très brièvement l'origine et la nature géologique des fluides hydrothermaux, ainsi que les différentes formes du soufre qu'ils peuvent contenir. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux métaux critiques que sont les platinoïdes, et en particulier le platine et le palladium, d'un point de vue à la fois géochimique et métallogénique, en résumant les connaissances actuelles sur leur transport par les fluides hydrothermaux au sein de la croûte terrestre.

1.1 Description des différents fluides hydrothermaux

1.1.1 Description générale

Les fluides hydrothermaux sont des solutions aqueuses à des températures au-dessus de 25°C. En fonction des conditions physico-chimiques (température T , pression P , pH, fugacité d'oxygène fO_2) et de leurs variations, les fluides hydrothermaux vont interagir avec les roches encaissantes (lessivage, transport et précipitation d'espèces chimiques). Ces fluides peuvent donc contenir de nombreuses espèces chimiques sous forme ionique (H^+ , OH^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HS^- , Cl^- , F^- , Br^- , $CuCl_2^-$, $Al(OH)_4^-$, $FeCl_3^-$, MoO_4^{2-} , $AgCl_2^-$, $AuCl_2^-$, $Au(HS)_2^-$,...) ou bien d'espèces neutres et des gaz dissous (O_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S , $Al(OH)_3^0$, $FeCl_2^0$, $Pt(HS)_2^0$,...). La composition chimique des fluides hydrothermaux est intrinsèquement liée : à leur source, aux interactions ultérieures avec les roches percolées, aux conditions de pression et de température, ou encore aux processus de démixtion ou de mélange les affectant. Globalement, les températures et pressions de ces fluides sont définies par le gradient géobarique de pression lithostatique (~ 0.3 kbar/km) et le gradient géothermique (30 K/km) au sein de la croûte terrestre. Néanmoins, ces fluides peuvent présenter des anomalies de températures lorsqu'ils sont en contact avec des sources locales plus chaudes, comme des remontées de matériel magmatique. De la même manière, l'activité tectonique peut engendrer des anomalies de pression, notamment une rapide baisse, auxquelles les fluides seront soumis. Les fluides hydrothermaux rencontrés dans la croûte terrestre peuvent être séparés en trois grandes catégories selon leur origine et la source de l'eau (Steele-MacInnis et Manning, 2020) : i) les fluides météoriques ou de bassins sédimentaires, résultant de la

percolation d'eau de surface ; ii) les fluides métamorphiques, libérés par la déstabilisation de minéraux hydratés lors de changement de conditions de température et/ou de pression; iii) les fluides magmatiques, qui proviennent de l'exsolution de l'eau solubilisée dans les liquides silicatés. C'est principalement à cette dernière catégorie que l'on va s'intéresser, car ces fluides sont considérés comme étant à l'origine du transport et de concentrations des métaux critiques étudiés ici (cf. section 1.3), ainsi que d'autres métaux chalcophiles. Ces métaux, initialement issus de remontée de magma, vont ainsi former par l'intermédiaire de ces fluides des minéralisations distales, éloignées de leur source magmatique.

1.1.2 Fluides hydrothermaux d'origine magmatique

Les fluides d'origine magmatique de manière générale proviennent de remontées de magma en provenance du manteau ou de la croûte inférieure, et se concentrent dans la croûte au niveau de zone de magmatisme intense accompagnant certains orogènes. C'est durant les subductions de type océan – continent que les réactions métamorphiques entraînent la déstabilisation des minéraux hydratés de croûte subduite dans une large gamme de T et P tout au long de la subduction. L'afflux d'eau baisse localement la température du solidus du manteau sus-jacent, entraînant la fusion partielle de celui-ci. Lors de la migration des liquides silicatés néo-formés vers la surface, les éléments incompatibles se concentrent alors dans les magmas au cours du refroidissement et de la cristallisation des minéraux les plus réfractaires. Du matériel crustal peut également être assimilé à ces magmas durant leurs remontées. Ce type de magmatisme est caractérisé par un enrichissement en calcium Ca, sodium Na, et potassium K, d'où sa toponymie de lignée calco-alkaline. Ces magmas sont également riches en eau (>4.5 wt%) pour des conditions de T-P de 800 °C et 5 kbar par exemple, équivalent à environ 15 km de profondeur (Weinberg et Hasalová, 2015). Entre 0 et 10 km environ, la mise en place de ces magmas donne lieu à une intense fracturation, permettant des circulations hydrothermales importantes, responsables des gisements de type porphyre (Manning, 2004; Weinberg et Hasalová, 2015). Ces gisements se situent au niveau des arcs magmatiques et sont particulièrement riches en cuivre, argent, or et molybdène (Huber et al., 2012; Wilkinson, 2013; Fig. 1.1), avec les zones enrichies en métaux le long de ces zones de circulation préférentielles du fluide (e.g. failles, cassures).

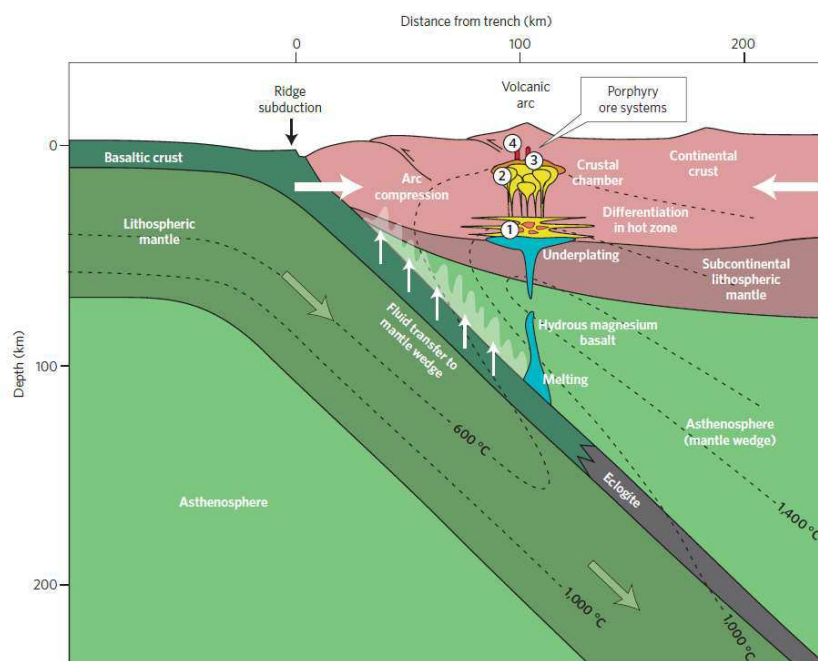


Fig. 1.1. Zone de subduction avec formation de gisement de type porphyre qui comprend 4 étapes successives représentées ici : 1) remontée et accumulation de magma à la base de croûte, 2) remontée de magma dans la croûte et différenciation magmatique, 3) formation d'un réservoir magmatique supérieur, 4) remontée de magma avec exsolution des fluides hydrothermaux et formation d'un gisement. D'après Wilkinson (2013).

Les liquides silicatés contiennent de différentes substances volatiles par rapport à la matrice silicatée, qui sont principalement l'eau, le dioxyde de carbone, le chlorure (HCl, NaCl, KCl) et le soufre (H_2S et SO_2), et leurs solubilités dans les silicates liquides diminuent généralement avec la baisse de pression et température (Dixon et al., 1995). Les fluides silicatés, lorsqu'ils refroidissent, vont dans un premier temps dégazer le CO_2 (Dixon et al., 1995), puis dans un deuxième temps a lieu l'exsolution de l'eau, à une température de l'ordre de 450–600 °C et une pression de l'ordre de 400–1000 bar (Williams-Jones et Heinrich, 2005). Cette eau va alors se charger en diverses espèces volatiles (soufre et chlorures des métaux) en fonction des coefficients de partage entre le fluide et le magma (Audétat, 2019). Lors de l'exsolution, selon la température et la pression, le fluide hydrothermal peut être de type liquide (densité >0.5) ou de type vapeur ($<0.3 \text{ g/cm}^3$). Cette dernière, bien qu'elle soit moins dense et de plus faible constante diélectrique que le liquide enrichi en sel, peut également présenter un potentiel important pour le transport de certains métaux comme l'or, le cuivre et le platine (Williams-Jones et Heinrich, 2005; Pokrovski et al., 2013; Kokh et al., 2016).

L'étude des fluides hydrothermaux au cours des processus géologiques se heurte à leur cinétique de réactions très élevées. Par exemple, au cours d'un forage, le temps que le fluide potentiellement présent remonte à la surface, certaines de ses caractéristiques auront déjà évolué, que ce soit au niveau de sa température, sa pression, son pH, son redox ou sa composition chimique. C'est pour cette raison que ces fluides sont étudiés principalement de façon indirecte par l'étude de ce que l'on appelle des inclusions fluides (Wilkinson, 2001). Celles-ci se présentent sous la forme de micro-cavités remplies de fluide au sein de minéraux, correspondant à la nature du fluide lors de leur cristallisation. Les fluides contenus dans ces inclusions vont alors être complètement isolés du milieu extérieur et il va être possible de déterminer leur nature lors de la cristallisation du minéral, telles que la salinité, les conditions *T-P* minimum de piégeage et la teneur en métaux (Zhitova et al., 2016; Audétat, 2019; Monnier et al., 2020).

Lors de modifications rapides sur la nature du fluide, une précipitation rapide des éléments qu'il contient peut s'opérer, pour conduire à la formation d'un gisement métallique (e.g. précipitation de minéraux sulfurés; e.g., Reed et Palandri, 2006; Kouzmanov et Pokrovski, 2012). Les principales raisons de la précipitation de ces espèces sont un changement de température, de pression, de pH et/ou du redox. En effet, lors de sa remontée, le fluide va entrer en contact avec des roches encaissantes plus froides et de composition chimique différente, subir une baisse de pression conduisant à une démixtion liquide-vapeur ou une ébullition du liquide, ou rencontrer potentiellement d'autres fluides de composition différente comme des fluides météoriques (e.g., Heinrich, 2007).

1.1.3 Propriétés physico-chimiques de l'eau à haute-pression haute-température

Les propriétés physico-chimiques des fluides sont très variables en fonction des gammes de température et de pression considérées. Tout d'abord, un fluide peut se trouver sous différentes phases : une phase liquide unique, une phase vapeur unique, un mélange de ces deux phases, ou bien une phase supercritique. Chacune de ces différentes phases possède une capacité différente à solubiliser des espèces chimiques. Dans le cadre de ce travail, les fluides hydrothermaux considérés sont toujours sous une phase liquide unique, dans des gammes de températures et de pression représentatives des fluides magmatiques de la croûte terrestre (<10 km de profondeur, <300 °C, <600 bar). L'état supercritique de l'eau se situe à

des températures supérieures à 374 °C, et à des pressions supérieures à 220 bar pour de l'eau pure, et à 407 °C et 299 bar pour de l'eau de mer riche en NaCl (3.2 wt%) (Bischoff et Rosenbauer, 1988). Cet état est intermédiaire entre une phase fluide et une phase gazeuse, et présente une très faible viscosité, ce qui explique notamment sa circulation facilitée dans la croûte terrestre à des profondeurs typiques de 10–15 km.

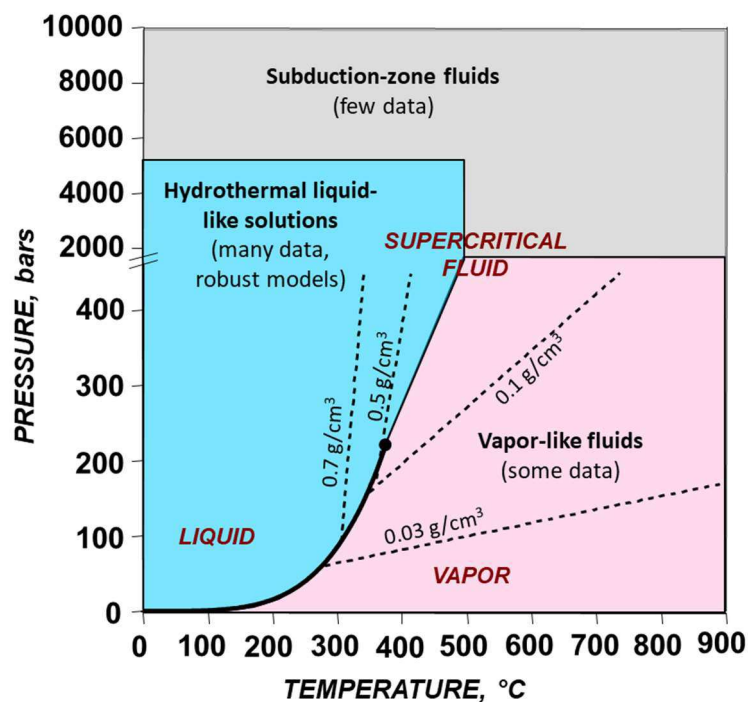


Fig. 1.2. Diagramme de phase de l'eau pour les gammes de températures et de pressions caractéristiques des fluides hydrothermaux, avec notamment la zone supercritique au-delà du point critique de l'eau à 374 °C et 220 bar. Les travaux menés dans cette thèse se placent dans la zone de fluide liquide (zone bleue) avec $P \geq 100$ bar et $T \geq 300$ °C. Adapté d'après Pokrovski et al. (2013).

Dans le cas d'une phase liquide, plusieurs paramètres sont primordiaux, à savoir sa densité, sa viscosité, et sa constante diélectrique, ce dernier ayant une importance de premier plan sur la solubilisation d'espèces ioniques (Tödheide, 1982; Walther et Schott, 1988; Hou et al., 2020; Steele-MacInnis et Manning, 2020). La constante diélectrique de l'eau ou permittivité diélectrique de l'eau, notée ϵ , est une grandeur sans dimension liée à la polarisabilité de la molécule d'eau, ainsi qu'à la capacité qu'ont ces molécules à former des liaisons hydrogène entre elles. Par exemple à température et pression ambiantes, cette constante admet une valeur très élevée ($\epsilon \sim 80$), alors qu'en l'absence de ces liaisons

hydrogène cette valeur serait estimée à ~20 (Guissani et Guillot, 1993). C'est sur cette capacité à former des liaisons hydrogène que l'augmentation de la température va avoir un impact direct, car une augmentation de la température va entraîner une diminution de l'ordre local, et ainsi faire diminuer le nombre moyen de liaisons hydrogène dans la phase liquide aqueuse. La valeur de ϵ passe ainsi, à la pression de vapeur saturante P_{sat} , à 20 à 300 °C, et à 6 à 379 °C dans les conditions supercritiques (Fig. 1.3). Or la solvation ionique est directement reliée à la valeur de la constante diélectrique, car les molécules d'eau exercent un écrantage important lorsque cette constante est forte en s'opposant à l'attraction coulombienne entre les ions en solution (Da Silva et al., 2009). Ainsi lorsque ϵ diminue, l'interaction électrostatique est favorisée entre les ions, avec les molécules d'eau qui écrantent moins les espèces chargées, ce qui favorise la formation de paires d'ions, et peut conduire à une précipitation d'espèces chimiques. La force d'interaction coulombienne F entre les ions peut s'écrire : $F = \frac{z_1 z_2}{4\pi r^2 \epsilon}$, où z_1 est la charge du cation, z_2 est la charge de l'anion, r est la distance entre les deux ions et ϵ est la constante diélectrique de l'eau. Une faible valeur de la constante diélectrique favorise alors la formation d'espèces faiblement chargées (charge ± 1) ou neutres en solution.

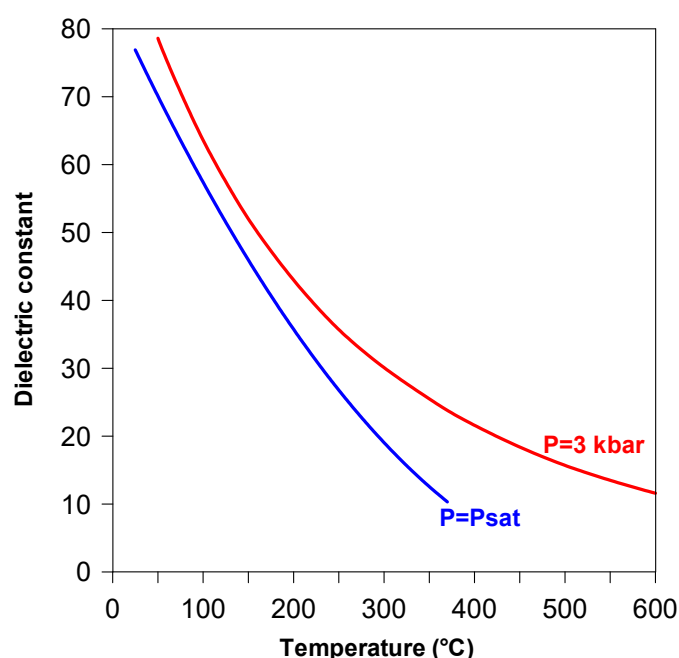


Fig. 1.3. Valeur de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température, tracé pour la pression de vapeur saturante (P_{sat}) et une pression de 3 kbar.

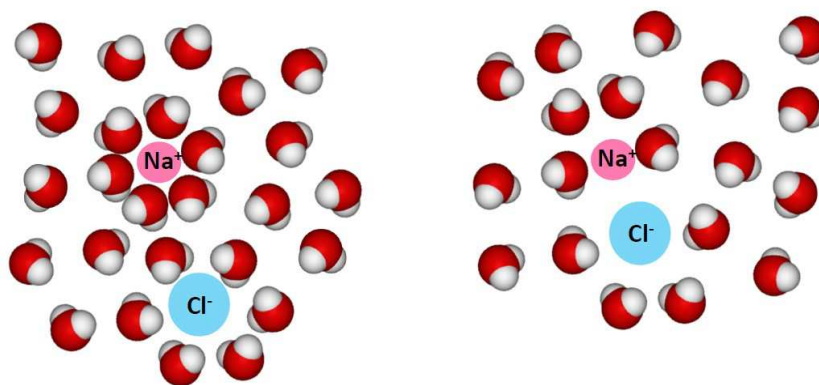


Fig. 1.4. Représentation du comportement d'écrantage d'ions présents en solution (ici Na^+ et Cl^-) vis-à-vis de l'eau à une constante diélectrique de l'eau élevée à basse température (à gauche), et à une constante diélectrique faible à haute température (à droite), favorisant la formation de paires d'ions.

1.2 Le soufre dans les fluides hydrothermaux

1.2.1 Cycle du soufre

Le soufre est le quatrième élément volatil le plus abondant sur Terre (Wedepohl, 1995), et se présente principalement sous 3 degrés d'oxydation formels différents : les sulfures ($-II$), les sulfates ($+VI$), et le soufre élémentaire ($+0$) (Ohmoto et Lasaga, 1982). Néanmoins, cet élément peut exister aussi sous de nombreuses autres degrés d'oxydation, compris entre $-II$ et $+VI$, sous forme dissoutes ou ioniques (Fig. 1.5). L'une des particularités du soufre est sa capacité à former des espèce polymériques en solution, qu'elles soient chargées comme les ions polysulfures (S_n^{2-} , $2 \leq n \leq 8$), ou bien neutres comme le soufre élémentaire S^0 , qui se présente communément sous la forme d'une chaîne polymérique S_8^0 (Barré et al., 2017). Notamment, dans les conditions de T - P des fluides hydrothermaux, le soufre peut être stable sous la forme d'espèces radicalaires, qui sont les ions S_2^- et S_3^- (cf. 1.2.2).

Le cycle géochimique du soufre fait intervenir la lithosphère comme plus gros réservoir (2×10^{10} Tg, Fig. 1.6 ; Charlson et al., 1992), qui s'enrichit par l'intermédiaire de la lithification des sédiments marins riches en sulfures de fer (pyrrhotite, pyrite ; Tableau 1.1). Le cycle du soufre est ainsi relié au degré d'oxydation de l'atmosphère terrestre au cours des temps géologiques, qui contrôle l'enfouissement du soufre sous forme d'oxydes ou de sulfures dans

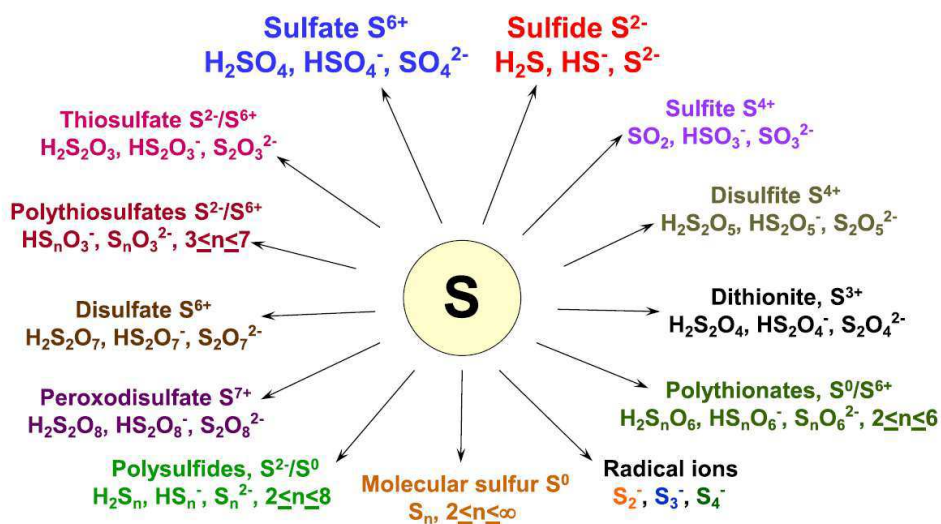


Fig. 1.5. Formes inorganiques du soufre connues en solution aqueuses et non-aqueuses, les principales espèces étant les sulfures ($-II$) et les sulfates ($+VI$), qui représentent les degrés d'oxydation extrêmes du soufre. D'après Pokrovski et Dubessy (2015).

Tableau 1.1. Formules chimiques des principaux minéraux sulfurés avec les métaux de base Cu, Fe, et Ni. D'après Zientek et al. (2017), avec les données de Deer et al. (1966), Vaughan (1978) et Wood et Cabri (2002).

Minéral	Formule chimique
Arsénopyrite	$FeAsS$
Bornite	Cu_5FeS_4
Chalcopyrite	$CuFeS_2$
Covellite	CuS
Cubanite	$CuFe_2S_3$
Mooihoekite	$CuFe_9S_{16}$
Cobaltite/Nickeline	$Co(Ni)AsS$
Pentlandite	$(Fe,Ni)_9S_8$
Pyrite et Marcasite ^a	FeS_2
Pyrrhotite ^b	$Fe_{1-x}S$
Talnakhite	$Cu_9(Fe, Ni)_8S_{16}$
Troïlite	FeS

^a La différence entre la marcasite et la pyrite est leur système cristallographique : cubique pour la pyrite et orthorhombique pour la marcasite.

^b $0 < x < 0.2$.

les sédiments marins. Dans l'atmosphère moderne, le soufre est présent à des concentrations faibles, inférieures à 0.1 ppm, principalement issu d'émissions volcaniques (Friend, 1973). Dans les milieux biologiques, le cycle du soufre a un rôle majeur, étant un composant essentiel du vivant (Brimblecombe, 2014; Fike et al., 2015). Dans le manteau supérieur, la concentration en soufre est d'environ 200 ppm (Mavrogenes et O'Neill, 1999; Holzheid et Grove, 2002), et

des nombreux modèles ont notamment tenté de prédire la solubilité de soufre dans ces liquides silicatés (Poulson et Ohmoto, 1990; Mavrogenes et O'Neill, 1999; O'Neill et Mavrogenes, 2002; Carroll et Webster, 2018), ainsi que le niveau de saturation en sulfure de fer (FeS) au sein de ces liquides (Moretti et Baker, 2008) : la concentration en soufre a ainsi tendance à augmenter avec la température et la teneur en FeO dans un liquide silicaté, et à diminuer avec la pression. Les sulfures et les sulfates ne sont pas les seules espèces soufrées majoritaires à considérer dans les liquides basaltiques, et les sulfites (+IV, e.g. SO₂) peuvent aussi s'y trouver comme espèce intermédiaire dissoute (Métrich et al., 2002; Peters et al., 2021). Dans le cas des systèmes soufrés contenant aussi du carbone, des espèces combinant carbone et soufre comme l'oxysulfure de carbone COS peuvent être observées (Grishina et al., 1992; Giuliani et al., 2003), mais en présence d'eau à des concentrations >1 wt%, ce composé se décompose pour former du H₂S (Simakin, 2014). A noter que le sulfure d'hydrogène H₂S et le dioxyde de soufre SO₂ sont des gaz, et vont donc se partager entre la phase gaz et la phase aqueuse en présence d'un équilibre liquide-vapeur (Fig. 1.7 ; e.g., Roberts et Tremaine, 1985; Suleimenov et Seward, 1997).

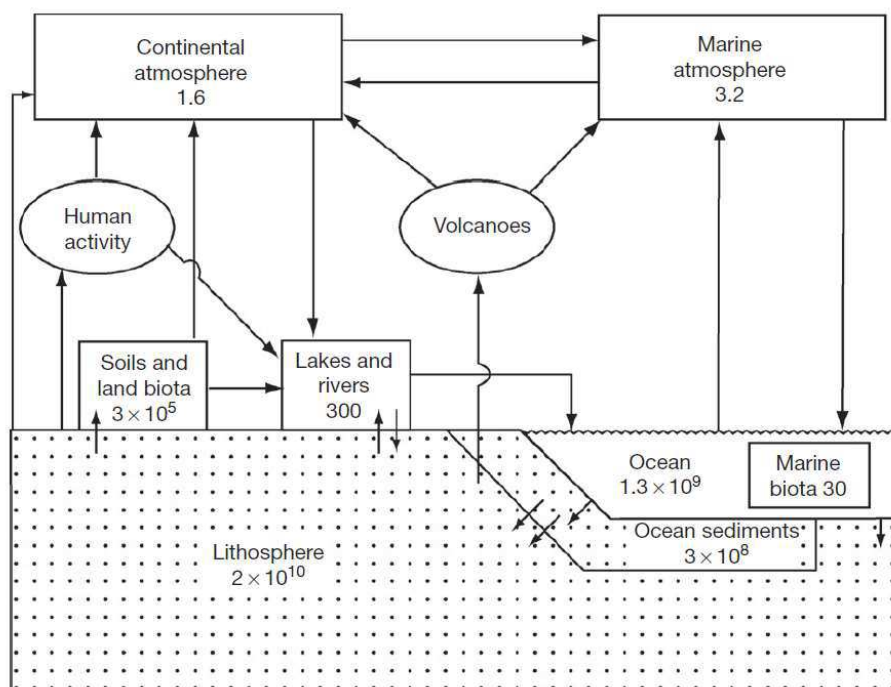


Fig. 1.6. Principaux réservoirs du soufre (en Tg) dans le cycle géochimique du soufre sur Terre. D'après Charlson et al. (1992).

Dans les fluides hydrothermaux il est difficile de connaître l'origine du soufre présent, car il peut provenir de sources aussi variées que : du dégazage de magmas, des interactions fluide-roche, des interactions fluide-fluide (e.g. avec des fluides météoriques), ou encore de processus biogéniques (e.g., Kleine et al., 2021, et références incluses). La concentration type en soufre dans ces fluides se situe entre 100 et 100,000 ppm (Fig. 1.8 ; Kouzmanov et Pokrovski, 2012). Les fluides issus des magmas au niveau des arcs volcaniques s'enrichissent tout particulièrement en soufre, car celui-ci s'y dissout préférentiellement avec un facteur de 10 à 100 en concentration par rapport au liquide silicaté (Audétat et Edmonds, 2020). Les processus redox de réduction thermochimique des sulfates (*Thermochemical Sulfate Reduction*, TSR, $T > 100$ °C) et de réduction microbienne des sulfates (*Microbial Sulfate Reduction*, MSR, $T < 80$ °C) jouent aussi un rôle majeur dans le cycle du soufre dans la croûte terrestre, où le soufre atteint des concentrations de 0.3 molal dans ces fluides naturels (Barré et al., 2021). Dans ces deux processus le sulfate présent est réduit en sulfure en présence d'un agent réducteur (e.g., matière organique, CH_4 , Fe^{2+} , H_2).

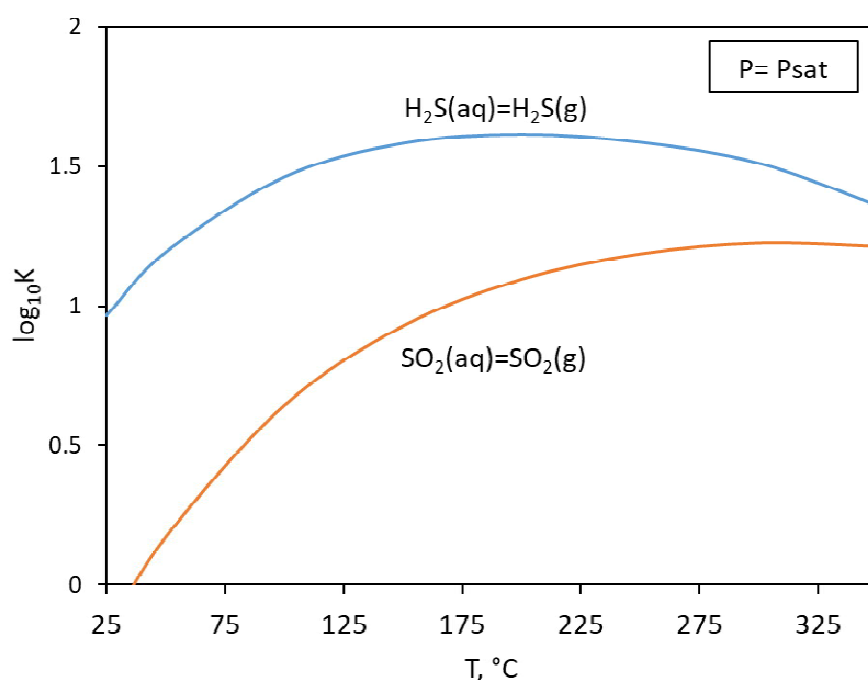


Fig. 1.7. Coefficients de partage des espèces H_2S et SO_2 entre la phase aqueuse et la phase gaz en fonction de la température, à la pression de vapeur saturante P_{sat} dans de l'eau pure.

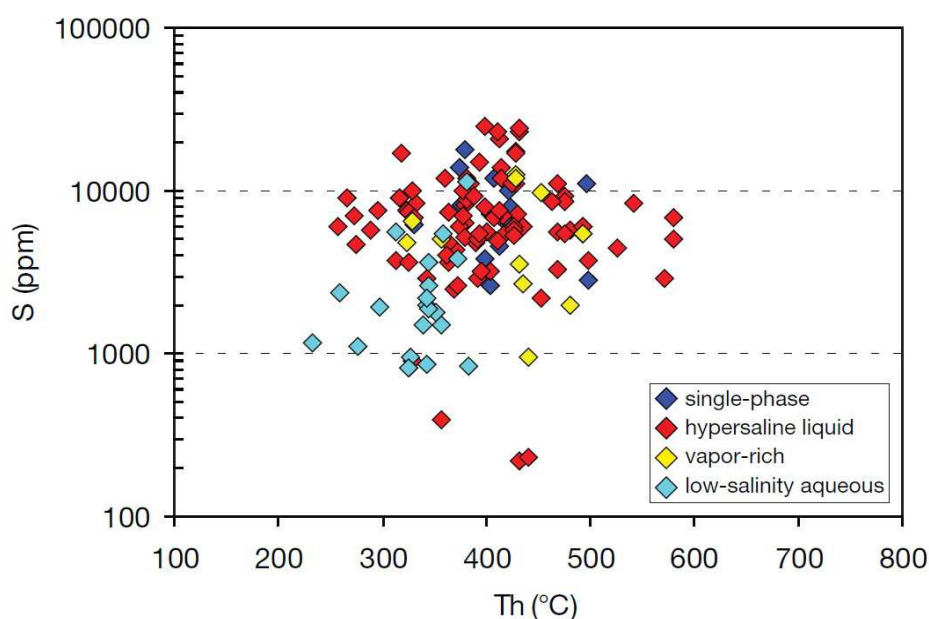


Fig. 1.8. Concentration en soufre (en ppm) dans différentes inclusions fluides de systèmes porphyriques, en fonction de la température d’homogénéisation du fluide. D’après Kouzmanov et Pokrovski (2012).

1.2.2 Ions radicalaires S_2^- et S_3^-

L’existence des ions radicalaires du soufre S_2^- et S_3^- en solution aqueuse, à haute pression et haute température (150–800 °C, au moins jusqu’à 30 kbar), a été démontrée de manière robuste au cours de la dernière décennie par analyse Raman *in situ* (Pokrovski et Dubrovinsky, 2011; Jacquemet et al., 2014; Pokrovski et Dubessy, 2015; Barré et al., 2017; Colin et al., 2020 - to 700°C), alors que ces ions n’étaient connus depuis les années 70 que dans les phases minérales de pigments outremer et des solvants non-aqueux aprotiques de soufre (Clark et Franks, 1975; Chivers et Elder, 2013). La particularité de ces ions est leur nature radicalaire, en raison de la présence d’un électron libre dans leur couche électronique. Or les espèces radicalaires sont habituellement instables en solution ou en phase gazeuse, avec des temps de vie très courts, où elles occupent la plupart du temps le rôle d’intermédiaires réactionnels fortement réactifs (Ehhalt, 1987; Wardman, 2009). Néanmoins, les espèces S_2^- et S_3^- sont stables en solution aqueuse dans des conditions hydrothermales (>200 °C pour S_3^- , et >450 °C pour S_2^-). La première raison possible pour expliquer cette stabilité vient de la diminution de la valeur de constante diélectrique de l’eau ϵ (cf. 1.1.3) avec la montée en température du fluide aqueux (Chivers et Elder, 2013; Pokrovski et Dubessy,

2015). Si cette constante est trop importante, comme c'est le cas à des températures $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'eau va trop fortement solvater ces espèces radicalaires, qui vont alors se dissocier en sulfures et en soufre en solution. Si cette constante diélectrique de l'eau est suffisamment faible, ce processus de solvation est diminué et pourrait permettre l'existence de ces espèces. Cependant, si la constante diélectrique et la densité du fluide est trop faibles, ces espèces chargées ne sont plus stables, tout comme tout autre ion, c'est pourquoi les phases vapeurs (densité $<0.3\text{ g/cm}^3$) ne sont pas favorable pour ces ions radicalaires (Pokrovski et Dubessy, 2015). Ces espèces radicalaires sont particulièrement concentrées dans les fluides hydrothermaux d'origine magmatique, car lors de l'étape de dégazage du soufre issu du magma à des températures $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, elles possèdent un coefficient de partage fluide/magma au moins 10 fois plus élevé que celui des sulfates et les sulfures (Fig. 1.9 ; Colin et al., 2020).

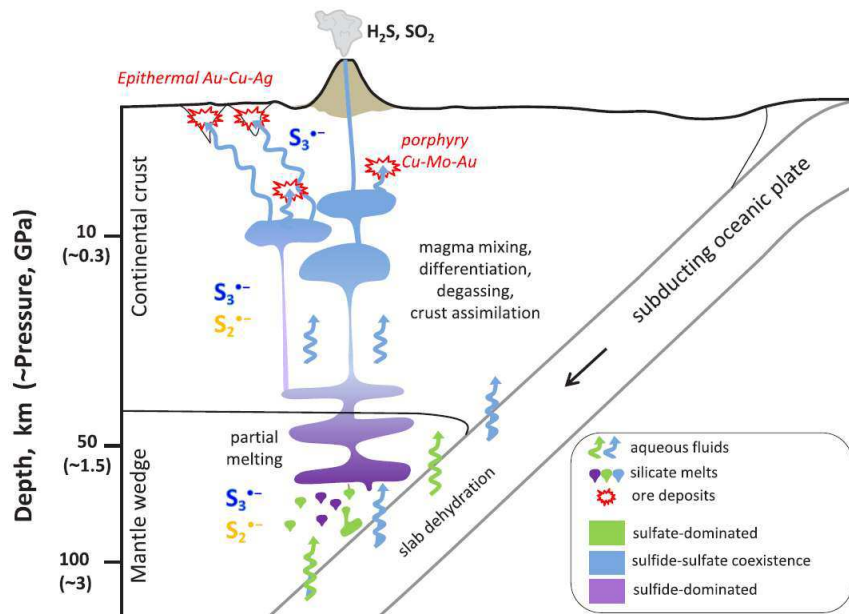


Fig. 1.9. Schéma d'une zone de subduction, avec la présence des fluides hydrothermaux et leur composition en espèces soufrées : sulfure et/ou sulfate + ions radicalaires S_2^- et S_3^- . D'après Colin et al. (2020).

Si l'on s'intéresse en particulier à l'ion radicalaire trisulfure S_3^- , qui est stable à plus basse température que S_2^- , cette espèce présente des concentrations équivalentes, voire supérieures, aux ions HS^- à un $\text{pH} \sim 5$ et à des températures $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans la composition type d'un fluide hydrothermal (Fig. 1.10). Dans les conditions ambiantes de température et de pression, l'espèce radicalaire S_3^- a été observée comme étant stable dans des solvants organiques comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), qui présentent une constante diélectrique

$\epsilon \sim 20$, comparable à celle de l'eau à 300 °C (Huang et al., 2019), ou bien dans des structures chimiques du type zéolite (Gobeltz-Hautecoeur et al., 2002; Goslar et al., 2009; Fleet et Liu, 2010). L'ion S_3^- présente une géométrie proche du thiozone S_3^0 (Fabian et al., 2006), et donc aussi de l'ozone O_3 (Flemmig et al., 2005; Hinchliffe et al., 2005;). Comme pour l'ozone un fractionnement indépendant de la masse (MIF, *Mass Independent Fractionation*) pour ^{17}O est observé, une étude récente a étudié ce possible phénomène pour l'isotope ^{33}S de S_3^- dans des fluides hydrothermaux modèles en laboratoire entre 300 et 450°C sans que toutefois ce même type de fractionnement MIF soit observé (Kokh et al., 2020; Barré et al., 2021). Ce fractionnement aurait alors pu avoir lieu, entres autres, dans les processus de TSR (cf. 1.2.1), où l'ion S_3^- joue un rôle important dans le processus redox sulfure/sulfate (Truche et al., 2014; Barré et al., 2017). Cependant, jusqu'à présent, le MIF sur l'isotope ^{33}S a été seulement identifié lors de la réduction de sulfates aqueux par des acides aminés en phase solide (Odoro et al., 2011), ce qui est différent des conditions des processus TSR naturels.

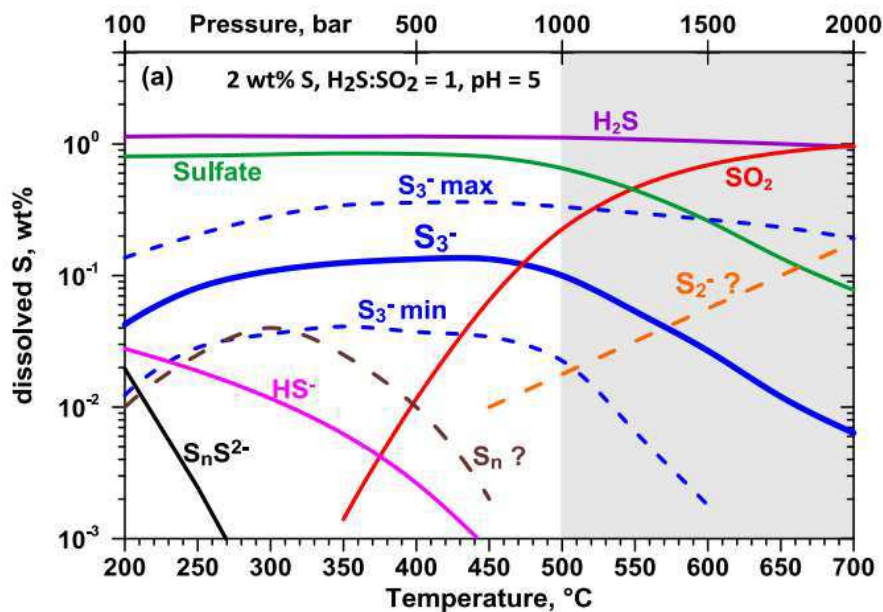
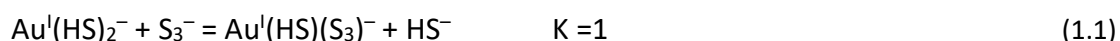


Fig. 1.10. Abondance des ions S_3^- comparée aux autres espèces soufrées en solution aqueuse, dans des conditions types d'un fluide issu d'un magma à 700 °C ($H_2S/SO_2 = 1$), avec 2 wt% S et 10 wt% NaCl. Le pH est ici tamponné à ~ 5 par le tampon minéral quartz-muscovite-K-feldspath (QMK). La zone grisée représente la température à partir de laquelle les résultats sont extrapolés à partir des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à 500 °C. L'abondance de l'ion S_2^- n'est pas connue précisément ici, et cette espèce n'est stable qu'à $T > 450$ °C. D'après Pokrovski et Dubessy (2015).

L'existence de S_3^- à des concentrations similaires à HS^- en solution hydrothermale pose alors la question de la capacité de ce ligand à former des complexes métalliques dans des

fluides hydrothermaux (200–450 °C ; 100–1000 bar). En effet, la nature chimique proche du sulfure (le degré d'oxydation apparent du soufre dans S_3^- étant -0.33) de cet ion et sa charge négative en font un bon candidat pour la complexation avec les métaux chalcophiles. Des calculs par DFT (*Density Functional Theory* ; cf. Chapitre 2) ont montré que sa charge négative est également répartie sur ses 2 soufres terminaux, avec donc la possibilité pour cet ion de se lier à la fois de façon monodentate et bidentate en tant que ligand (Tossell, 2012). Dans le cas de l'or par exemple, la formation du complexe $Au(HS)(S_3)^-$ a été démontrée expérimentalement par Pokrovski et al. (2014, 2015, 2021a). Ce complexe stable avec le ligand S_3^- contribue directement à l'augmentation de la solubilité de l'or dans les fluides hydrothermaux riches en soufre au-dessus de 400 °C. Dans le cas de ce complexe, le ligand S_3^- présente une affinité similaire à celle du HS^- pour Au, avec une constante d'échange au sein du fluide proche de 1 dans une large gamme de T et P :



1.3 Les platinoïdes : cas particulier du platine et du palladium

1.3.1 Criticité économique et abondance naturelle

Un métal est considéré comme critique s'il présente à la fois une forte demande et un risque élevé sur son approvisionnement (Gunn, 2014). Ces risques sont déterminés sur toute la chaîne de valeur, de la disponibilité naturelle jusqu'aux contraintes géopolitiques ou environnementales. Notre étude étant centrée sur l'influence du soufre sur la mobilité de métaux critiques, celle-ci se positionne de fait sur des métaux possédant une affinité chimique forte avec le soufre comme les platinoïdes, et en particulier le platine et le palladium.

Les platinoïdes (Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt), ou PGE (*Platinum Group Elements*), constituent un groupe de métaux voisins dans le tableau périodique des éléments au sein des éléments de transition (Fig. 1.11). Ces métaux sont particulièrement rares dans la lithosphère (Tableau 1.2), avec une concentration très faible dans la croûte continentale supérieure (Pt : 0.8 ppb et Pd : 0.8 ppb), la croûte continentale globale (Pt : 1.5 ppb et Pd : 1.5 ppb) et le manteau primitif supérieur (Pt : 3.9 ppb et Pd : 7.1 ppb) (Tableau 1.2). En effet, à l'échelle planétaire, ces métaux

Tableau périodique des éléments. Le groupe des platinoïdes (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe) est encadré en rouge.

Fig. 1.11. Tableau périodique des éléments, avec le groupe des platinoïdes encadré en rouge. Modifié d'après National Center for Biotechnology Information (2021).

Tableau 1.2. Abondance géochimique du platine et du palladium, modifiée d'après Creech (2014) et Corcoran (2016).

Élément	Pd	Pt
Numéro atomique	46	78
Masse atomique (g.mol^{-1})	106.42	195.08
Phases minérales principales ^a	PdTe, (Pt,Pd)S, PdTe ₂	PtS, (Pt,Pd)S, PtAs ₂ , PtTe ₂
Météorites de fer (ppb) ^b	4000	14700
Terre globale (ppb) ^c	1015	1866
Noyau (ppb) ^c	3100	5700
Manteau primitif supérieur (ppb) ^c	3.85	7.07
Croûte continentale supérieure (ppb) ^d	0.8	0.8
Croûte continentale supérieure (ppb) ^e	1.5	1.5

^a Mondal (2011) ; ^b moyenne des valeurs de D'Orazio et Folco (2003) et de Petaev et Jacobsen (2004) ; ^c McDonough (2003) ; ^d Chen et al. (2016) ; ^e Rudnick et Gao (2014).

sont principalement présents dans le noyau (Pd : 3100 ppb et Pt : 5700 ppb), car ceux-ci sont des éléments sidérophiles selon la classification de Goldschmidt, et présentent donc une affinité importante avec le fer à l'état liquide (Richter, 2003; Becker et al., 2006). Leurs gisements à la surface du globe sont ainsi particulièrement rares (Reith et al., 2014), avec une production actuelle concentrée uniquement sur un petit nombre de pays (Afrique du Sud, Russie, Zimbabwe, Etats-Unis, Australie ; Schulz et al., 2018). La production minière mondiale se situait en 2012 entre 180 et 200 t/an (Labbé et Dupuy, 2014), avec comme principaux producteurs l'Afrique du Sud (73% Pt ; 38 % Pd) et la Russie (14% Pt ; 41 % Pd).

1.3.2 Utilisation industrielle et économie

Le platine et le palladium sont les deux métaux les plus utilisés industriellement parmi les platinoïdes de part leurs abondance naturelle plus élevée que les autres PGE, principalement pour leur utilisation catalytique, ainsi que leur grande résistance à l'usure, au ternissement et aux attaques chimiques, tout en pouvant supporter des températures élevées (Zientek et al., 2017). La proportion de ces métaux issue du recyclage des produits finis en fin de vie s'élève à 25% (Labbé et Dupuy, 2014), et le processus de recyclage utilise une lixiviation acide ou basique, ainsi que l'utilisation d'eau régale (Jha et al., 2013). Le prix du platine et du palladium est très élevé sur le marché des matières premières, aux alentours de 40,000 \$/kg pour Pt et de 80,000 \$/kg pour Pd (Fig. 1.12), à comparer par exemple avec le prix du fer (0.1 \$/kg), du cuivre (10 \$/kg), ou encore du lithium (25 \$/kg). Le palladium montre une augmentation importante de prix depuis 2016 pour atteindre presque 80,000 \$/kg. L'utilisation industrielle principale de ces métaux se situe dans les pots catalytiques des voitures, où ils servent de catalyseur lors de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone CO et des hydrocarbures HC, présents dans les gaz d'échappement, en dioxyde de carbone CO₂ et en eau H₂O (Moldovan et al., 2002). L'augmentation récente du prix du palladium est en partie causée par la mise en place de nouvelles normes réglementaires afin de limiter la pollution émise par les véhicules, qui passe par la mise sur le marché d'un grand nombre de pots catalytiques qui contiennent chacun environ 5 g de palladium (~500 \$/véhicule ; Hammadi et al., 2017). De plus, les véhicules diesel possèdent des pots catalytiques utilisant plutôt du Pt, alors que ceux des véhicules à essence, qui représentent une part croissante du marché automobile, utilisent plutôt du Pd (Moldovan et al., 2002). L'augmentation du prix du

Pd reste à nuancer pour son évolution future, car elle pourrait aussi constituer une bulle financière (Khan et Köseoğlu, 2020). Dans son ensemble, la demande et donc le prix pour Pt et Pd restent délicates à prédire dans le futur, en raison d'un côté de la croissance rapide du nombre de véhicules dans le monde, et d'un autre côté de l'augmentation de la part de véhicules à batteries électriques (Alonso et al., 2012), qui rendent obsolète l'utilisation de pots catalytiques. De plus, l'utilisation du platine dans les piles à combustible, où il joue le rôle de catalyseur pour l'oxydation de H_2 (Kim et al., 2015), pourrait aussi être à l'origine d'une augmentation de sa demande dans les décennies à venir (Sun et al., 2011). En effet, un véhicule muni d'une pile à combustible nécessite de 3 à 10 fois plus de platine qu'un véhicule muni d'un pot catalytique (Carlson et Thijssen, 2003). Cet intérêt pour les piles à combustible pourrait augmenter rapidement étant donné la promotion actuelle de l'hydrogène dans le but de décarboner l'industrie et les transports (Oliveira et al., 2021). Toutefois, des innovations dans le domaine de la chimie, comme la création de nouveaux catalyseurs n'incluant pas de platine (e.g. catalyseur Ru_7Ni_3/C ; Xue et al., 2020), pourraient participer à diminuer la tension économique autour de ce métal.

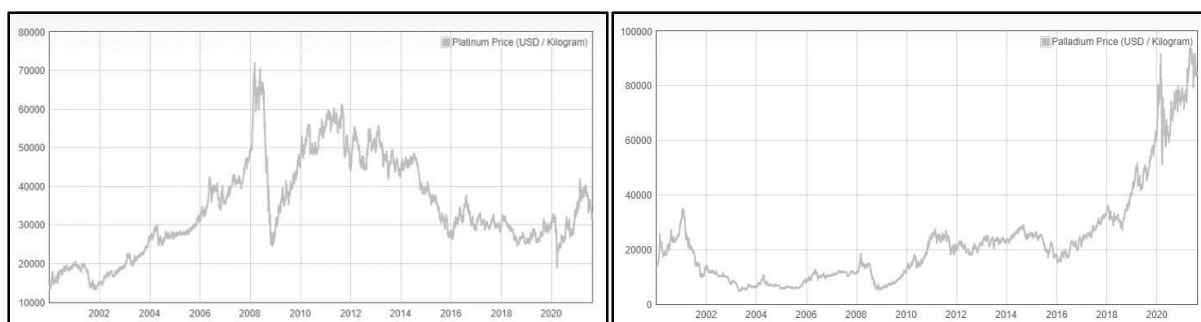


Fig. 1.12. Evolution du prix du platine (à gauche) et du palladium (à droite) depuis 20 ans (\$/kg). Le prix est très élevé pour ces deux métaux (>30,000 \$/kg), et tout particulièrement pour le palladium qui a connu une très grosse augmentation de prix depuis 2017, pour atteindre ~80,000 \$/kg aujourd'hui. D'après www.dailymetalprice.com.

Le platine et le palladium présentent d'excellentes propriétés catalytiques pour d'autres utilisations que dans les pots catalytiques. La platine est par exemple utilisé depuis longtemps comme catalyseur pour des réactions de déshydrocyclisation, déshydrogénation, isomérisation et hydrocraquage des hydrocarbures (e.g., Johnson et Keith, 1963), ainsi que pour la synthèse d'oxyde nitrique ou le raffinage de pétrole brut afin de produire de l'essence à indice d'octane élevé (Zientek et al., 2017). L'utilisation catalytique de Pt est aussi mise en

avant aujourd'hui par l'utilisation de nanoparticules, qui augmentent la surface spécifique et l'activité des catalyseurs (Kawde et al., 2015; Chong et al., 2018; Ramli et Kamarudin, 2018; Bingwa et al., 2020). Le palladium présente de bonnes propriétés catalytiques dans les processus d'hydrogénation (e.g., Zhang et al., 2015; Liu et al., 2018).

1.4 Platine et palladium : minéralogie et métallogénie

1.4.1 Minéralogie des platinoïdes

Le platine et le palladium peuvent se trouver dans la nature sous un très grand nombre de formes minérales, présentées dans le Tableau 1.3. Les phases propres de Pt et Pd les plus connues sont celles avec l'arsenic (sperrylite, PtAs_2), le tellure (merenskyite, PdTe_2), et le soufre (cooperite : PtS ; vysotskite : PdS ; Braggite : $(\text{Pt,Pd})\text{S}$) (Dare et al., 2010, 2011). Concernant les minéraux soufrés, ceux-ci contiennent souvent dans la nature une certaine quantité de nickel, qui peut aider à la caractérisation de ces minéraux étant donné la différence de répartition de Ni entre ces 3 phases, alors que le ratio Pt/Pd peut être trompeur pour différencier ces minéraux (Merkle et Verry, 2003). La majorité du Pt et Pd se trouve le plus probablement dispersée/dissoute dans les minéraux majeurs, sans y former leurs propres phases solides macroscopiques, comme la pyrrhotite (Fe_{1-x}S , $0 < x < 0.2$), la pentlandite ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$), et la chalcopyrite (CuFeS_2) (Tableau 1.1), issus de la cristallisation d'un liquide silicaté à des températures $< 900^\circ\text{C}$ (Bai et al., 2017; Mansur et al., 2019). Des études récentes sur la nature du platine inclus dans la pyrite (Filimonova et al., 2019) et dans la pyrrhotite (Filimonova et al., 2021) ont montré que le platine aurait pu soit se substituer au fer sous forme de Pt(IV), soit être présent sous forme de nano-inclusions de PtS ou de PtS_2 au sein de la structure cristalline de ces sulfures de fer. En effet, des métaux sont souvent directement inclus dans des phases minérales, comme c'est le cas pour l'or par exemple qui peut se trouver en état dissous dans le réseau cristallin de la pyrite et de l'arsénopyrite, en substitution au fer dans des sites cristallographiques enrichis en arsenic (Pokrovski et al., 2021a). Dans des conditions pauvres en soufre, le platine et le palladium peuvent se trouver dans de la chromite (FeCr_2O_4), sous forme d'inclusions d'alliages du type Pt-Pd-Fe-Cu (e.g., Pt_3Fe) (Peregoedova et Ohnenstetter, 2002; Prichard et al., 2008), à des échelles allant du millimètre au nanomètre (Brenan, 2008).

Tableau 1.3. Formules chimiques des minéraux de platine et de palladium. Adapté de Zientek et al. (2017) d’après les données de Deer et al. (1966), Vaughan (1978), Wood et Cabri (2002) et de O’Driscoll et González-Jiménez (2016).

Minéral	Formule chimique
<i>Composés avec des non métaux</i>	
Braggite	(Pt, Pd)S
Cooperite	PtS
Vysotskite	PdS
<i>Composés avec des métalloïdes</i>	
Genkinite	(Pt,Pd) ₄ Sb ₃
Geversite	PtSb ₂
Isomertieite	Pd ₁₁ Sb ₂ As ₂
Kotulskite	PdTe
Merenskyite	PdTe ₂
Moncheite	PtTe ₂
Sperrylite	PtAs ₂
Stibiopalladinite	Pd _{5+x} Sb _{2-x}
Stillwaterite	Pd ₈ As ₃
Sudburyite	PdSb
Verbeekite	PdAs ₂
<i>Composés avec des métaux de post-transition (Bi, Pb, Sn)</i>	
Atokite	Pd ₃ Sn
Froodite	PdBi ₂
Insizwaite	PtBi ₂
Niggliite	PtSn
Rustenburgite	(Pt, Pd) ₃ Sn
Paolovite	Pd ₂ Sn
<i>Composés avec des métaux de transition</i>	
Hongshiite	PtCu
Isoferroplatinum	Pt ₃ Fe
Potarite	PdHg
Tetraferroplatinum	PtFe
Tulameenite	Pt ₂ FeCu
<i>Autres composés</i>	
Maslovite	PtBiTe
Michenerite	PdBiTe

1.4.2 Métallogénie des platinoïdes

De façon générale, les gisements métalliques peuvent se définir selon 5 catégories en fonction de leur processus de formation (Zientek et al., 2017) : i) les gisements magmatiques – formés pendant le refroidissement et la cristallisation de liquides silicatés ; ii) les gisements hydrothermaux – formés pendant l’interaction entre des fluides hydrothermaux avec de la roche encaissante ou d’autres fluides; iii) les gisements sédimentaires – formés par la précipitation et la sédimentation de minéraux ; iv) les gisements résiduels – formés par

l'altération intense de roches dans des conditions chaudes et humides ; v) les placers – formés par la concentration physique de particules lourdes issues de roches ou de minéraux par l'action de l'eau en mouvement. Dans le cas des platinoïdes ce sont les gisements magmatiques mafiques à ultramafiques Ni-Cu-PGE qui représentent les principaux gisements à la surface du globe (Barnes et al., 2016; Graham et al., 2017), et qui se répartissent en 5 catégories : i) les chambres magmatiques stratifiées, comme le « Merensky Reef » dans le complexe du Bushveld (Cawthorn, 2005) ou le « J-M Reef » dans le complexe de Stillwater (Godel et Barnes, 2008), ii) les conduits magmatiques (e.g., Norilsk ; Arndt, 2005; Duran et al., 2017), iii) les dispersions de sulfures dans des intrusions stratifiées, (e.g., « Platreef » dans le complexe du Bushveld ; McDonald et Holwell, 2011), iv) les accumulations de sulfures dans les magmas komatiitiques (Leshner et al., 2002), v) les zones d'impact de météorite, avec le cas unique du complexe de Sudbury (Keays et Lightfoot, 2004; Dare et al., 2010). Ces gisements magmatiques, et principalement ceux du Bushveld, de Norilsk et de Sudbury, représentent ainsi 96% des ressources connues de PGE (Mudd et Jowitt, 2014; Barnes et al., 2017), où les roches issues de ces gisements contiennent des teneurs exceptionnellement fortes en platine, palladium, avec des concentrations qui atteignent 4 ppm (Zientek, 2012, et références incluses), contre <1 ppb dans une roche moyenne de la croûte terrestre. Le processus d'enrichissement de ces métaux s'effectue dans le magma, où le platine et le palladium sont des éléments particulièrement incompatibles en absence de soufre (Mansur et al., 2021 ; Waterton et al., 2021). Le platine et le palladium vont alors s'enrichir dans le soufre du liquide résiduel lors du refroidissement du magma (~1000 °C), avec un assemblage minéralogique final qui va être composé principalement de pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, et bornite (Fig. 1.13). Ces métaux sont donc associés au soufre dans un grand nombre de systèmes mafiques et ultramafiques (Maier, 2005; Mondal, 2011), et ce sont les roches contenant ces minéraux soufrés qui sont exploitées.

Dans ces gisements, le rôle des fluides hydrothermaux n'est communément pas pris en compte. Néanmoins, ces fluides peuvent avoir un rôle important dans la remobilisations des métaux contenus dans ces minéraux sulfurés (Hanley, 2005; Mungall et Naldrett, 2008; Economou-Eliopoulos, 2010; Wilkinson, 2013; Arai et Miura, 2016; Holwell et al., 2017;

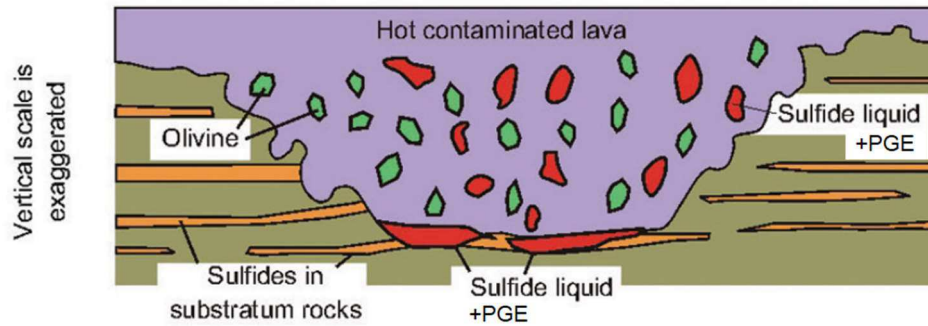


Fig. 1.13. Schéma de l'étape d'accumulation de sulfures liquides riches en métaux au fond de la chambre magmatique dans le cas d'un gisement komatiitiques. D'après Naldrett (2010).

Boudreau, 2019). Ces remobilisations concentrent alors les PGE à des valeurs pouvant aller jusqu'au ppm, dans des environnements hydrothermaux de basse température variés, comme des porphyres Cu-Au, des roches sédimentaires schistes noirs, ou des serpentines (Wilde, 2005). L'étude de Barnes et Liu (2012) a montré que les concentrations de Pt et Pd ne sont par exemple plus corrélées entre elles dans le cas de gisements komatiitiques riches en sulfure, ce qui indique une remobilisation de ces métaux par les fluides hydrothermaux (Barnes et Liu, 2012; Le Vaillant et al., 2016). Des altérations hydrothermales postmagmatiques ont aussi pu être observées dans les couches de chromites du Bushveld (Li et al., 2004), ou bien dans des minéraux sulfurés du complexe de Stillwater (Polovina et al., 2004). Les phases vapeur peuvent aussi avoir un rôle important dans le transport des PGE (Simon et al., 2006; Pokrovski et al., 2008; Simon et Pettke, 2009), notamment en présence de CO₂ (Kokh et al., 2016, 2017).

Les fluides hydrothermaux ont aussi un rôle majeur dans le transport des PGE dans le cas des gisements de type porphyre (Fig. 1.15 ; Economou-Eliopoulos et Mungall, 2005), où certains échantillons riches en minéraux soufrés (e.g., bornite, chalcopyrite) peuvent atteindre des concentration en Pt et Pd de l'ordre de 6 ppm. C'est principalement la présence de magmas parents oxydés (riches en magnétite), ainsi qu'un processus de saturation tardif du magma en sulfure, qui semble à l'origine de ces gisements porphyres particulièrement riches en PGE (Economou-Eliopoulos et al., 2017; Park et al., 2019). Les fluides hydrothermaux à des températures de 100–300 °C peuvent aussi être à l'origine de gisements épithermaux (Fig. 1.14 ; Hedenquist et Lowenstern, 1994; Kouzmanov, 2001; Richards, 2011; Kouzmanov et Pokrovski, 2012). Néanmoins, les porphyres ne sont pas encore exploités pour le Pt et ne sont

pas leurs sources majeures actuelles. Cependant il peut être intéressant de noter que, les concentrations en PGE peuvent être utilisées pour prédire la teneur d'autres métaux, comme Au et Cu, dans certains gisements porphyres (Hao et al., 2017).

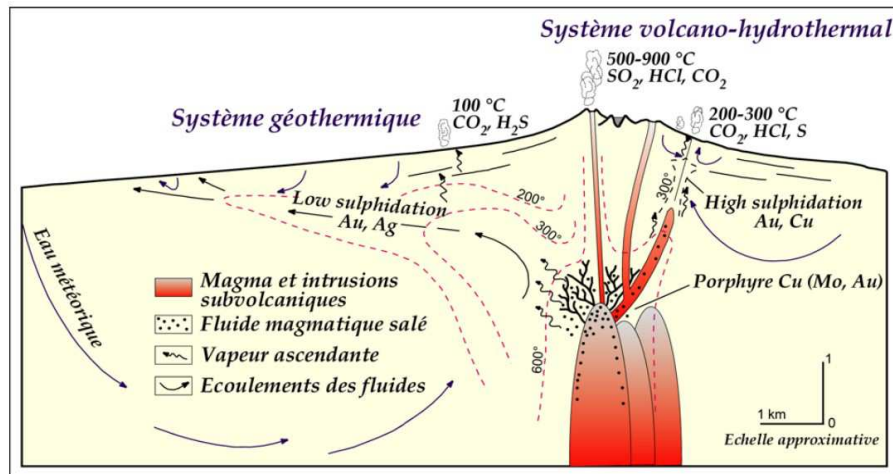


Fig. 1.14. Modèle de formation des gisements épithermaux issus de porphyres cuprifères, par l'intermédiaire de fluides hydrothermaux. Les gisements « acide sulfate-sulfure » (ou « high sulfidation ») se réfèrent à des fluides acides avec des fugacités de soufre élevées se formant près de la source magmatique à des températures élevées (200–300 °C). Les gisements dits « epithermal neutre » (ou « low sulfidation ») se forment à partir de fluides de pH neutres, plus réduits (H_2S majoritaire) et moins concentrés en soufre, à des températures plus basses (100–200 °C). D'après Kouzmanov (2001), adapté de Hedenquist et Lowenstern (1994).

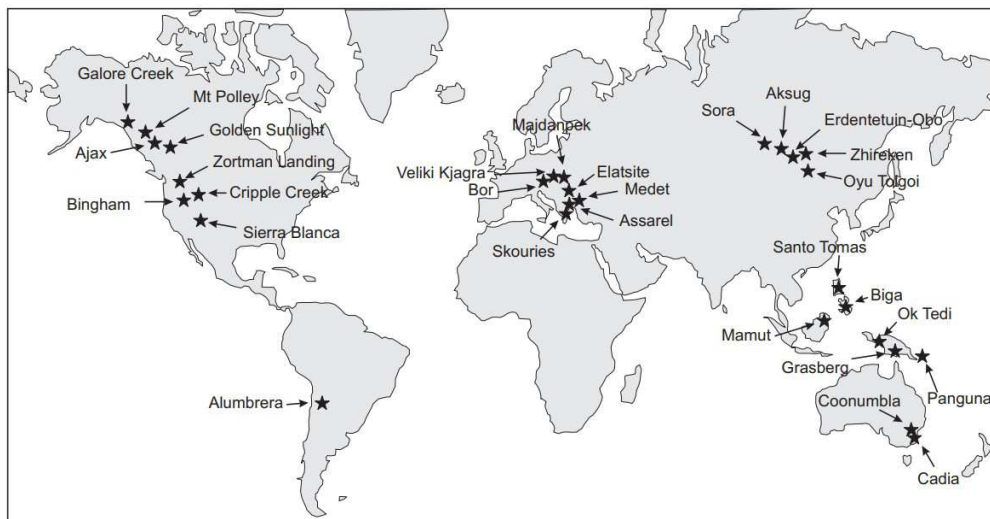


Fig. 1.15. Principaux gisements porphyres riches en Pt et Pd ($Cu\pm Mo\pm Au\pm Pd\pm Pt$), situés au niveau des ceintures d'arcs volcaniques des grandes zones de subduction. D'après Economou-Eliopoulos et Mungall (2005).

1.5 Complexation aqueuse du platine et du palladium : approche chimique

1.5.1 Théorie HSAB

Le concept acide-base de Pearson (Pearson, 1968a, b, 1997), ou théorie HSAB (*Hard and Soft Acid Base*), permet de recenser les cations et anions selon leur affinité commune (espèce « dure » ou « molle »), en considérant la densité de leur nuage électronique, ainsi que sa capacité à se déformer, et donc leur capacité à former des liaisons iono-covalentes. Au sein de l'édifice chimique que l'on nomme complexe, ce sont ces liaisons qui vont lier un ou plusieurs cations (ou atomes) métalliques centraux à un ou plusieurs ligands, pour former une espèce chimique plus stable que l'ensemble de ces espèces non liées entre elles. L'espèce centrale d'un complexe chimique est un acide de Lewis, dont un des atomes possède une lacune électronique (e.g. M^{x+} , M =métal, $x \geq 1$), et les ligands sont des bases de Lewis, dont l'un des atomes possède au moins un doublet libre ou non liant sur sa couche de valence (e.g. H_2O , Cl^- , HS^-). Historiquement, c'est le savant Berzélius qui avait constaté, à la fin du XVIII^e siècle, l'existence de certains ions métalliques sous forme de sulfures plutôt que sous forme d'oxydes, de carbonates, de sulfates, ou de silicates, l'interrogeant sur l'origine de cette préférence. La réponse théorique a été apportée par Pearson en classant les acides et les bases en 2 catégories, à savoir « dur » et « mou ». Ces notions de dureté et de mollesse dépendent de différentes caractéristiques chimiques : l'électronégativité, la charge et le rayon ionique de l'espèce chimique, qui sont par ailleurs étroitement liés (Tableau 1.4). Les électronégativités de Pauling de Pt, Pd, S, Cl et O sont respectivement de 2.28, 2.20, 2.58, 3.16 et 3.44. Les métaux Pt et Pd apparaissent donc comme des acides mous, avec une forte affinité pour le soufre qui est une base molle. Le chlore possède une électronégativité intermédiaire et un rayon ionique assez important de 1.81 Å, ce qui en fait une espèce pouvant se lier à la fois aux acides durs et aux acides mous. La nature de l'ensemble des éléments des 6 premières périodes du tableau périodique des éléments est précisée sur la Fig. 1.16.

Tableau 1.4. Définition des notions de bases et d'acides mous/durs de la théorie HSAB pour un élément chimique par son électronégativité, son rayon ionique, et sa charge. Adapté d'après Pearson (1997).

	<i>Acides durs</i>	<i>Acides mous</i>	<i>Bases molles</i>	<i>Bases dures</i>
<i>Electronégativité</i>	0.7–1.6	1.9–2.5	2.1–3.0	3.4–4.0
<i>Rayon ionique, Å</i>	< 0.9	> 0.9	> 1.70	~ 1.20
<i>Charge</i>	$\geq +3$	$\leq +2$		

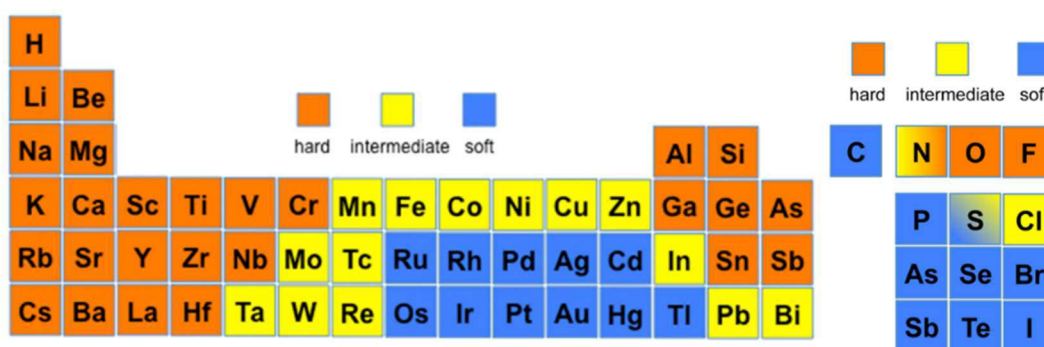


Fig. 1.16. Dureté et mollesse selon la théorie HSAB des éléments du tableau périodique jusqu'à la 6ème période pour les métaux, les non-métaux (H, C, N, O, P, S, Se), les métalloïdes (As, Sb, Te) et les halogènes (F, Cl, Br, I). Les PGE sont tous des métaux dits « mous ».

1.5.2 Degré d'oxydation et géométrie

En chimie inorganique, la configuration électronique de l'élément permet de définir sa géométrie et sa coordination. Dans le cas d'un complexe chimique avec un cation métallique central, c'est le degré d'oxydation de cet élément qui influence directement la géométrie de son nuage électronique. Selon la théorie du champ cristallin, ainsi que la théorie des orbitales moléculaires et la théorie du champ de ligands (Griffith et Orgel, 1957), la plupart des métaux de transition présentent des complexes avec une géométrie octaédrique. Cette géométrie est souvent la plus stable, car les interactions entre les orbitales d du métal (dz^2 , dx^2-y^2 , dxz , dyz , dxy) avec les orbitales p (p_x , p_y , p_z) et s du ligand vont être orientées selon les axes d'un repère cartésien (Gillespie, 1963). Ainsi, au lieu d'une géométrie sphérique autour de l'ion central, la géométrie du complexe prend en compte ces interactions orbitales axiales, et conduit à l'obtention d'orbitales moléculaires qui placent 6 ligands selon une géométrie octaédrique. Néanmoins, une augmentation de la température peut changer la coordinance du complexe, passant d'une géométrie octaédrique à 6 ligands à une géométrie tétraédrique à 4 ligands devenue plus stable, en raison d'une diminution de la constante diélectrique de l'eau avec la température (Susak et Crerar, 1985 ; Brimhall et Crerar, 1987). Cela a pu être observé par exemple par spectroscopie d'absorption X dans le cas des complexes du cobalt(II), de géométrie octaédrique à basse température ($\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), puis tétraédrique dans des conditions hydrothermales (CoCl_4^{2-} et $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$) (Liu et al., 2011). Ce changement de coordination pourrait alors être responsable de la formation de certains gisements de grande

taille, formés préférentiellement dans la zone de stabilité des complexes tétraédriques plutôt que octaédriques pour les complexes de Cu(II), Fe(II), Co(II) et Ni(II) (Susak et Crerar, 1985). La coordination du complexe peut aussi changer en fonction de la nature du ligand, en raison de l'influence de ce dernier sur la charge partielle du métal, ce qui peut faire perdre leur aptitude nucléophile aux molécules d'eau dans la première couche de coordination du complexe si cette charge partielle s'abaisse (Jolivet, 1994). Cela s'observe dans le cas de complexe de cations de faible charge formelle ($z < 4$) avec le ligand OH^- par exemple, comme pour les complexes d'aluminium qui possèdent une coordinance de 4 en milieu alcalin, alors qu'elle est de 6 en milieu plus acide.

Les métaux comme le platine et le palladium se distinguent des autres éléments de transition, car ils possèdent une configuration électronique de type d^8 lorsqu'ils ont le degré d'oxydation +II (Tableau 1.5), ce qui va leur faire adopter une géométrie dite plan-carrée, car cette géométrie permet une levée de dégénérescence des orbitales moléculaires du complexe afin d'avoir tous les électrons de valence appariés (Cotton et al., 1988). Ils ne possèdent donc pas une géométrie tétraédrique comme les complexes des espèces Fe(II) ou Cu(II) par exemple. En revanche, lorsque le platine possède le degré d'oxydation +IV, il retrouve une géométrie octaédrique.

Tableau 1.5. Remplissage électronique des principaux degrés d'oxydation du platine et du palladium.

Pd	Pt	
+II	+II	+IV
[Kr] $4d^8 5s^0$	[Xe] $4f^{14} 5d^8$	[Xe] $4f^{14} 5d^6$
Plan carré	Plan carré	Octaédrique

1.6 Mobilité hydrothermale du platine et du palladium

La connaissance des complexes chimiques d'un élément métallique est essentielle pour prédire sa solubilité dans les fluides hydrothermaux, et un changement de coordination a une influence directe sur la formation de gisements pour ce métal (Brugger et al., 2016). En effet un changement de T - P , de pH, de redox et de concentration en ligands (Cl^- , HS^- , OH^- , F^- , Br^-), va modifier la coordination du complexe et la nature de ses complexes chimiques majoritaires en solution (Crerar et al., 1985). Les fluides hydrothermaux vont aussi avoir des concentrations qui varient en fonction de la phase minérale en contact avec le fluide, selon

les interactions fluides-roches (Oelkers et al., 2009; Steefel et Maher, 2009). Les deux principaux ligands considérés dans la littérature pour les platinoïdes sont les ions chlorures Cl^- et bisulfures HS^- (Wood et al., 1992; Gammons et Bloom, 1993; Hanley, 2005), alors que les ligands sulfates SO_4^{2-} et hydroxyde OH^- sont négligeables pour ces métaux (Sassani et Shock, 1998).

1.6.1 Cas des complexes chlorurés

Les complexes les plus étudiés ont été les complexes chlorurés, à la fois pour Pt et Pd (Pt : Jaireth, 1992; Gammons, 1996; Shrestha et al., 2014; Tagirov et al., 2017, 2019; Zotov et al., 2017; Sullivan et al., 2021 ; Pd : Gammons et al., 1993; Wood et Van Middlesworth, 2004; Boily et Seward, 2005; Tagirov et al., 2013; Bazarkina et al., 2014; Mei et al., 2015 ; Pt+Pd : Gammons et al., 1992; Wood et al., 1992; Pan et Wood, 1994; Gammons, 1995; Sassani et Shock, 1998). Pour le platine, d'après les résultats des expériences les plus récentes de Tagirov et al. (2019) obtenus par spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), c'est le complexe PtCl_4^{2-} qui apparaît comme étant le complexe le plus stable jusqu'à des températures de 1000 °C et des pressions de 5000 bar, pour des densités de fluide supérieures à 0.3 g.cm⁻³ ; pour des densités plus faibles, c'est PtCl_2^0 qui a été proposé sans être quantifié. Toutefois, dans les travaux récents de Sullivan et al. (2021), ce sont les complexes PtCl_3^- et PtCl_2^0 qui sont présentés comme les plus stables en solution à des températures comprises entre 800 et 1000 °C et à la pression de 2000 bar, à partir d'expériences d'analyses d'inclusions fluides synthétiques. Les concentrations en platine dans des saumures riches en NaCl (~3 mol/kg soln) à l'équilibre avec Pt⁰ métal sont de l'ordre du ppm à 800 °C et 1400 bar. Les complexes de Pt(IV)-Cl (PtCl_6^{2-} , PtCl_5^-) sont minoritaires à haute température, néanmoins ils peuvent apparaître à basse température dans des solutions fortement oxydées (Gammons, 1996). Pour le palladium, c'est PdCl_4^{2-} qui se présente comme l'espèce majoritaire à des températures de 250 à 450 °C et des pressions à moins de 600 bar d'après les travaux de Bazarkina et al. (2014) qui utilisent la spectroscopie d'absorption X, même si à plus basses températures les complexes mixtes Pd-Cl-H₂O qui peuvent devenir dominants ($\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$, $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$). Des modélisations de dynamique moléculaire ainsi que des expériences complémentaires de XAS effectuées par Mei et al. (2015) donnent aussi PdCl_4^{2-} comme complexe le plus stable en solution, à la température de 300 °C et à la pression de 500 bar.

Dans tous les cas les complexes chlorurés sont stables à des pH acides et dans des solutions oxydées, mais ceux-ci n'expliquent pas la mobilité observée de Pt et Pd dans les fluides naturels types riches en soufre ($4 < \text{pH} < 8$, $< 15 \text{ wt\% NaCl}$, $> 1-3 \text{ wt\% S}$), où ils comptent pour des concentrations négligeables $< 1 \text{ ppb}$ (Bazarkina et al., 2014 ; Pokrovski et al., 2021).

1.6.2 Cas des complexes soufrés

Pour ce qui est des complexes soufrés, la majorité des études a été menée sur les complexes [(Pt/Pd)-HS] (Pt : Kokh et al., 2017; Filimonova et al., 2021a ; Pd : Tagirov et Baranova, 2009 ; Tagirov et al., 2013 ; Mei et al., 2015 ; Pt+Pd : Gammons et Bloom, 1993; Pan et Wood, 1994 ; Wood et al., 1994), et une étude récente a été menée sur les complexes [Pt-HS-S₃] (Pokrovski et al., 2021b). L'étude de Gammons et Bloom (1993) sur la solubilité de PtS et PdS, effectuée en tubes de silice scellés a montré que les deux espèces majoritaires pour le platine et le palladium sont (Pt/Pd)(HS)₃⁻ et (Pt/Pd)(HS)₂⁰, à des températures de 200, 250 et 300 °C et à la pression de vapeur saturante P_{sat} . Une autre étude réalisée par Pan et Wood (1994) sur la solubilité de PtS et PdS en réacteur hydrothermal à prélèvement suppose les complexes (Pt/Pd)(HS)₂⁰ comme étant majoritaires à des températures comprises entre 200 à 350 °C et à la pression P_{sat} , tout en proposant d'autres choix de complexes (de (Pt/Pd)(HS)⁺ à (Pt/Pd)(HS)₄²⁻).

Concernant les complexes [Pt-HS] en particulier, les constantes de réaction obtenues entre les études de Gammons et Bloom (1993) et de Pan et Wood (1994) pour la formation de Pt(HS)₂⁰ à 300 °C et à P_{sat} en équilibre avec PtS ($\text{PtS} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_2^0$, K_1) ne sont pas cohérentes entre elles, et sont différentes de presque trois ordres de grandeur ($\log K_1(\text{GB93}) = -7.7 \pm 0.5$ et $\log K_1(\text{PW94}) = -5.2 \pm 0.5$). Une étude récente a été effectuée sur la solubilité du sulfure de platine PtS par Filimonova et al. (2021a) en réacteur hydrothermal à trempe, et les expériences ont été effectuées uniquement à basses températures (25 et 75°C) et à haute température (450 °C). Les résultats de cette étude donnent comme complexe majoritaire Pt(HS)₃⁻ à 75 °C, et Pt(HS)₂⁰ à 25 °C, à la pression P_{sat} . A la température de 450 °C et à la pression de 1000 bar, leurs résultats donnent Pt(HS)₂⁰ comme complexe majoritaire, avec $\log K_1 = -6.7 \pm 0.1$. Une autre étude de Kokh et al. (2017), où la solubilité de PtS a été mesurée dans un fluide H₂O-CO₂ avec un réacteur à cellule flexible à 450 °C et 680 bar, donne aussi Pt(HS)₂⁰ comme complexe majoritaire, avec une valeur similaire de $\log K_1 = -6.8 \pm 0.5$. L'étude

de Filimonova et al. (2021) a alors utilisé à la fois les résultats obtenus dans leur étude à 25 et 75 °C, dans l'étude de Gammons et Bloom (1993) entre 200 et 300 °C et dans celle de Kokh et al. (2017) à 450 °C, pour proposer une prédiction des constantes de formation de $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ et $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ en équilibre avec PtS avec un modèle de densité sur l'intervalle 25–450 °C. L'étude de Filimonova et al. (2021) propose finalement un résumé sur la solubilité de Pt, PtS et PtS_2 en fonction du Ph dans des fluides hydrothermaux contenant 1 m de NaCl et 0.01 m de soufre total jusqu'à 800 °C (Fig. 1.17), en considérant à la fois les complexes $[\text{Pt-HS}]$ et les complexes $[\text{Pt-Cl}]$ de l'étude de Tagirov et al. (2019). Les concentrations de Pt présentées sur la Fig. 1.17 y sont toujours très faibles (<100 ppb) avec en particulier Pt <1 ppb à des températures ≤ 300 °C.

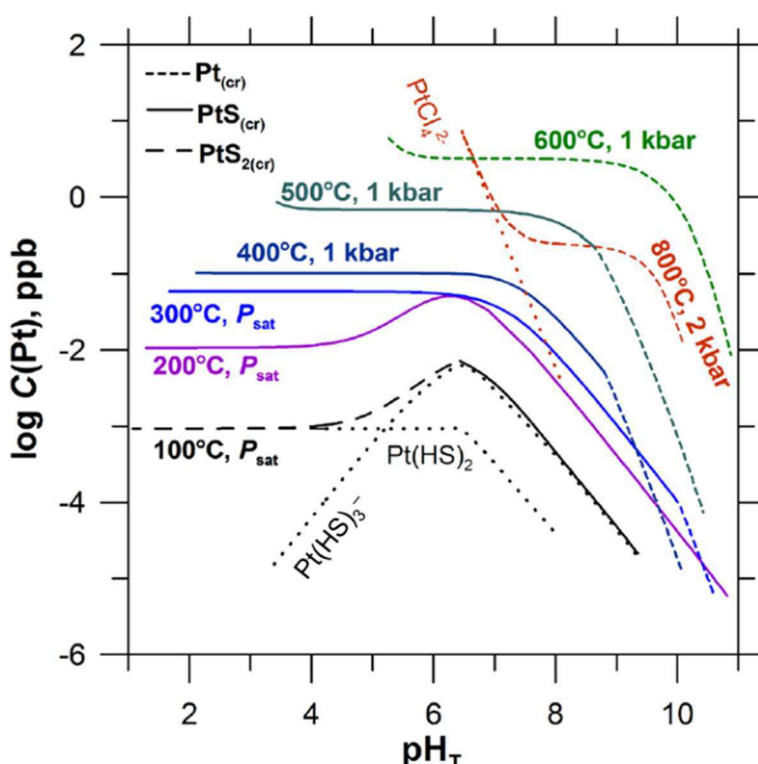


Fig. 1.17. Solubilité de Pt, PtS et PtS_2 en fonction du pH, avec les complexes $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$, $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ et PtCl_4^{2-} , dans un fluide contenant 1 m de NaCl et 0.01 m de soufre total, au degré redox fixé par le tampon Ni-NiO. Modifié d'après Filimonova et al. (2021a).

Concernant les complexes $[\text{Pd-HS}]$, les expériences de solubilité menées par Gammons et Bloom (1993), Pan et Wood (1994) et Tagirov et Baranova (2009) donnent les complexes $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ et $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ comme complexes majoritaires en solution à des températures entre 200 et 300 °C et à la pression P_{sat} . En revanche, les modélisations de dynamique moléculaire

effectuées par Mei et al. (2015) donnent $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ comme complexe le plus stable en solution, à la température de 300 °C et à la pression de 500 bar. Les constantes de formation calculées par Mei et al. (2015) sont aussi très différentes des constantes issues des résultats expérimentaux, avec des valeurs pour les complexes $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ et $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ respectivement 3 et 8 ordres de grandeur plus faibles que celles données par Gammons et Bloom (1993). L'étude de Pan et Wood (1994) accentue cet écart avec des valeurs de constante de formation pour le complexe $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ de ~2 ordres de grandeur plus élevées que dans l'étude de Gammons et Bloom (1993). Concernant les résultats de l'étude de Tagirov et Baranova (2009), repris dans l'étude de Tagirov et al. (2013), ceux-ci ont été acquis à 5, 23, 60 et 200 °C à la pression P_{sat} en ampoules scellées pour $T \leq 60$ °C et en réacteurs à trempe à 200 °C, à des pH entre 2 et 10. La valeur de la constante réaction de la solubilité de PdS en équilibre avec $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ ($\text{PdS} + 2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pd}(\text{HS})_3^- + \text{H}^+$, K_2) à 200 °C et P_{sat} issue de l'étude de Tagirov et Baranova (2009) ($\log K_2 = -12.4$) présente 1 ordre de grandeur d'écart avec celle issue de l'étude de Gammons et Bloom (1993) ($\log K_2 = -11.2$). Dans toutes ces études les concentrations de palladium apparaissent similaires à celles du platine, avec des valeurs de l'ordre de la centaine de ppb pour des fluides hydrothermaux à des concentrations en soufre de ~1 m.

Concernant les complexes soufrés de Pt avec S_3^- comme autre ligand potentiel que HS^- , une étude très récente de Pokrovski et al. (2021) à laquelle j'ai été associé (cf. Annexe XI), utilisant la spectroscopie d'absorption X et la modélisation moléculaire, a montré que ce sont les complexes mixtes $[\text{Pt-HS-S}_3]$, avec l'ion S_3^- comme ligand, qui contrôlent la solubilité du platine à 300 °C à l'équilibre redox sulfate-sulfure. Les complexes majoritaires sont $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ à $\text{pH} \geq 4.5$ et $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{HS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{S}_3)_2^{2-}$ à $\text{pH} \leq 4.5$ et permettent d'avoir des concentrations de Pt jusqu'à 10,000 fois plus élevées qu'avec les complexes $[\text{Pt-HS}]$ dans les fluides hydrothermaux. Cependant, cette étude exploratoire est limitée en température (275–300 °C) et s'appuie sur les données antérieures des complexes $[\text{Pt-HS}]$ incertaines, comme cela a été vu précédemment dans cette section.

Cette revue de la littérature sur le sujet révèle ainsi de grandes lacunes dans notre connaissance quantitative des complexes du platine et du palladium et de leur transport potentiel par les fluides hydrothermaux. La solubilité des sulfures de ces platinoïdes sous forme de complexes de type sulfure, chlorure, sulfate ou hydroxyde est trop faible dans les fluides hydrothermaux typiques pour expliquer la remobilisation et les concentrations de ces

métaux observées dans les milieux naturels. Les complexes avec d'autres ligands soufrés, tels que les polysulfures et les ions radicalaires, peuvent donc contribuer de manière significative à la mobilité des PGE en phase fluide.

1.7 *But de la thèse*

L'état de l'art actuel des connaissances sur les fluides hydrothermaux démontre le fort impact que ces fluides peuvent avoir sur la remobilisation des métaux critiques comme les platinoïdes, et donc sur la formation de gisements. Les faibles concentrations dans la croûte terrestre de ces métaux et la rareté de leurs gisements à travers le monde, en comparaison avec la demande industrielle croissante, font de la découverte de nouveaux gisements pour ces métaux un enjeu économique important. Le rôle exact de ces fluides est en revanche difficile à déterminer, de par la nécessité d'acquérir des données sur les concentrations en métaux qu'ils peuvent contenir. Cette connaissance passe nécessairement par la détermination des complexes chimiques que forment les platinoïdes avec les ligands pour lesquels ils ont une forte affinité, à savoir les chlorures et les sulfures, afin d'appréhender le transport de ces métaux dans les fluides hydrothermaux, et connaître les conditions géochimiques de leur précipitation. Néanmoins, le soufre peut former un grand nombre d'espèces chimiques en solution en raison du grand nombre de degrés d'oxydation qu'il possède, le rendant particulièrement difficile à étudier expérimentalement. En particulier, la prise en compte récente de nouvelles espèces radicalaires du soufre stables dans les fluides hydrothermaux, rend nécessaire la remise à plat des données existantes sur les complexes soufrés avec les platinoïdes. Or, les données actuelles sur les complexes soufrés du platine et du palladium en solution avec les ligands HS^- , qui correspond au principal ligand soufré avec l'ion radicalaire S_3^- , sont sujettes à de fortes divergences dans la littérature. Le but principal de cette thèse est donc de mieux comprendre la spéciation du platine dans les fluides hydrothermaux riches en soufre, avec une approche expérimentale et de modélisation, dans les gammes de température où les résultats de la littérature montrent des différences importantes, c'est-à-dire à des températures ≤ 300 °C. Pour mener à bien ce travail de thèse des expériences en réacteur hydrothermal, des expériences de spectroscopie d'absorption X, des modélisations de dynamique moléculaire et des modélisations thermodynamiques ont

été utilisées conjointement. L'ensemble de ces méthodes est présenté en détail dans le chapitre suivant.

Ce manuscrit de thèse intitulé « Impact du soufre sur le transport des platinoïdes par les fluides hydrothermaux » se compose ainsi d'un ensemble de 6 chapitres, dont fait partie ce premier chapitre d'introduction. Ce **Chapitre 1** d'introduction a donc permis de présenter l'ensemble des notions abordées dans cette thèse, ainsi qu'un état des connaissances actuelles. Les 5 chapitres suivants présentent les différents travaux réalisés lors de cette thèse, ainsi que les perspectives qu'ils impliquent. Ces chapitres sont résumés comme suit:

- **Chapitre 2 : Matériaux et méthodes.** Ce chapitre présente les quatre principales approches utilisées dans le cadre de cette thèse, à savoir les expériences en réacteurs hydrothermaux, la spectroscopie d'absorption X, la dynamique moléculaire et les modélisations thermodynamiques. Chacune est détaillée et expliquée à la lumière de certains résultats expérimentaux obtenus, avec une mise en perspective des avantages et limites respectifs de chacune.

- **Chapitre 3 : Exploration du platine avec la spectroscopie d'absorption des rayons X de haute-résolution.** Ce chapitre présente un article soumis à *European Journal of Mineralogy* le 8 décembre 2021. Dans ce travail est présentée une analyse de nombreux composés de référence du platine ($\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$, $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$, $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}^{\text{II}}$) en spectroscopie d'absorption X, à la fois en haute résolution (HR) et en résolution classique. Ces nouveaux résultats permettent une comparaison systématique des différents modes d'acquisition des spectres XAS pour ces différents composés. Cette étude met en avant l'amélioration apportée par la HR pour l'analyse XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) et les différences de paramètres à prendre en compte pour l'analyse EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) entre la HR et la résolution classique. Cette étude fournit également des données XAS de grande qualité pour différents composés disponibles en accès libre pour la communauté (base de données SSHADE, <https://www.sshade.eu/>).

- **Chapitre 4 : Stabilité et structure des complexes sulfurés du platine dans les fluides hydrothermaux.** Ce chapitre présente un article devant être soumis au journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Dans ce travail, une étude systématique a été menée sur la solubilité et la stabilité des complexes du platine de type $[\text{Pt-HS-H}_2\text{O}]$ dans les fluides hydrothermaux riches en sulfure ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$), dans la gamme de température de 50–300 °C, afin de prédire la

solubilité du sulfure de platine PtS dans ces conditions. Les données ont été acquises par des expériences en réacteur hydrothermal à cellule flexible et en spectroscopie d'absorption X, ainsi que par des modélisations de dynamique moléculaire. Ces données sont utilisées pour l'interprétation des résultats présentés dans le Chapitre 5.

- **Chapitre 5 : Stabilité et structure des complexes du platine et du palladium avec l'ion radicalaire S_3^- dans les fluides hydrothermaux.** Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus sur les complexes [Pt-HS- S_3] dans les fluides hydrothermaux riches en soufre ($H_2S/HS^-/SO_4^{2-}/S_3^-$), à la température de 300 °C, à la fois en réacteur hydrothermal à cellule flexible, en spectroscopie d'absorption X de haute-résolution, et en dynamique moléculaire. La solubilité du platine dans ces conditions est modélisée thermodynamiquement, et les raisons de la stabilité élevée de ces complexes sont discutées. Ce chapitre présente aussi les résultats de solubilité obtenus pour le palladium, à la fois sur les complexes [Pd-HS] dans la gamme de température 50–300 °C, et les complexes [Pd-HS- S_3] à 300 °C.

- **Chapitre 6 : Conclusions et perspectives.** Ce dernier chapitre résume l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse et permet d'ouvrir les perspectives sur l'influence de l'ion S_3^- sur la solubilité des platinoïdes et d'autres métaux dans les fluides hydrothermaux (Fe, Mo), ainsi que sur l'utilisation croisée des différentes méthodes mises en œuvre dans cette thèse pour l'étude de la spéciation et solubilité des métaux dans les fluides de haute *T-P*.

- **Annexe.** L'annexe détaille certains points expérimentaux et théoriques énoncés dans les Chapitres 2 et 5. Elle contient également deux articles dont je suis co-auteur et dont les sujets sont liés à ce travail de thèse : i) « The trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids » publié en 2021 dans *Proceedings of the National Academy of Sciences* par Gleb S. Pokrovski, Maria A. Kokh, Elsa Desmaele, Clément Laskar, Elena F. Bazarkina, Anastassia Y. Borisova, Denis Testemale, Jean-Louis Hazemann, Rodolphe Vuilleumier, Guillaume Ferlat, et Antonino Marco Saitta ; ii) « Gold speciation in hydrothermal fluids revealed by in situ high energy resolution X-ray absorption spectroscopy » qui sera publié en mars 2022 (open access) dans *American Mineralogist* par Gleb S. Pokrovski, Elsa Desmaele, Clément Laskar, Elena F. Bazarkina, Denis Testemale, Jean-Louis Hazemann, Rodolphe Vuilleumier, Ari Paavo Seitsonen, Guillaume Ferlat, et Antonino Marco Saitta.

Références

- Alonso E., Field F. R. and Kirchain R. E. (2012) Platinum availability for future automotive technologies. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 12986–12993.
- Arai S. and Miura M. (2016) Formation and modification of chromitites in the mantle. *Lithos* **264**, 277–295.
- Arndt N. T. (2005) The conduits of magmatic ore deposits. *Explor. Platin.-Group Elem. Depos.*, 181–201.
- Audétat A. (2019) The metal content of magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential. *Econ. Geol.* **114**, 1033–1056.
- Audétat A. and Edmonds M. (2020) Magmatic-hydrothermal fluids. *Elem. Int. Mag. Mineral. Geochem. Petrol.* **16**, 401–406.
- Bai L., Barnes S.-J. and Baker D. R. (2017) Sperrylite saturation in magmatic sulfide melts: Implications for formation of PGE-bearing arsenides and sulfarsenides. *Am. Mineral.* **102**, 966–974.
- Barnes S. J. and Liu W. (2012) Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modelling. *Ore Geol. Rev.* **44**, 49–58.
- Barnes S. J., Cruden A. R., Arndt N. and Saumur B. M. (2016) The mineral system approach applied to magmatic Ni–Cu–PGE sulphide deposits. *Ore Geol. Rev.* **76**, 296–316.
- Barnes S. J., Mungall J. E., Vaillant M. L., Godel B., Leshner C. M., Holwell D., Lightfoot P. C., Krivolutsкая N. and Wei B. (2017) Sulfide-silicate textures in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide ore deposits: Disseminated and net-textured ores. *Am. Mineral.* **102**, 473–506.
- Barré G., Truche L., Bazarkina E. F., Michels R. and Dubessy J. (2017) First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* **462**, 1–14.
- Barré G., Thomassot É., Michels R., Cartigny P., Strzeczynski P. and Truche L. (2021) Multiple sulfur isotopes signature of Thermochemical Sulfate Reduction (TSR): Insights from Alpine Triassic evaporites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **576**, 117231.
- Bazarkina E. F., Pokrovski G. S. and Hazemann J.-L. (2014) Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **146**, 107–131.
- Bingwa N., Ndolomingo M. J., Noh J.-H., Antonels N., Carleschi E., Doyle B. P., Haumann M. and Meijboom R. (2020) Synergistic effect of mesoporous metal oxides and PtO_2 nanoparticles in aerobic oxidation of ethanol and ionic liquid induced acetaldehyde selectivity. *Mol. Catal.* **492**, 110978.
- Bischoff J. L. and Rosenbauer R. J. (1988) Liquid-vapor relations in the critical region of the system $NaCl-H_2O$ from 380 to 415 °C: A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2121–2126.
- Boily J.-F. and Seward T. M. (2005) Palladium(II) chloride complexation: Spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 5 to 125°C and theoretical insight into Pd-Cl and Pd-OH₂ interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3773–3789.
- Boudreau A. (2019) *Hydromagmatic processes and platinum-group element deposits in layered intrusions.*, Cambridge University Press.
- Brenan J. M. (2008) The Platinum-Group Elements: “Admirably Adapted” for Science and Industry. *Elements* **4**, 227–232.
- Brimblecombe P. (2014) The global sulfur cycle. In *Treatise on Geochemistry* Elsevier. pp. 559–591.
- Brimhall G.H. and Crerar D.A. (1987) Ore fluids: magmatic to supergene. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **17**(1), 235–321.
- Brugger J., Liu W., Etschmann B., Mei Y., Sherman D. M. and Testemale D. (2016) A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? *Chem. Geol.* **447**, 219–253.

- Carlson E. J. and Thijssen J. H. J. (2003) Precious metal availability and cost analysis for PEMFC commercialization. *Part IV F 1*, 513–516.
- Carroll M. R. and Webster J. D. (2018) Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. *Volatiles Magmas*, 231–280.
- Cawthorn R. G. (2005) Stratiform platinum-group element deposits in layered intrusions. *Explor. Platin.-Group Elem. Depos. Ed. JE Mungall Mineral. Assoc. Can.*, 57–73.
- Charlson R. J., Anderson T. L. and McDuff R. E. (1992) 13 The sulfur cycle. In *International geophysics* Elsevier. pp. 285–300.
- Chen K., Walker R. J., Rudnick R. L., Gao S., Gaschnig R. M., Puchtel I. S., Tang M. and Hu Z.-C. (2016) Platinum-group element abundances and Re–Os isotopic systematics of the upper continental crust through time: Evidence from glacial diamictites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **191**, 1–16.
- Chivers T. and Elder P. J. W. (2013) Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5996.
- Chong L., Wen J., Kubal J., Sen F. G., Zou J., Greeley J., Chan M., Barkholtz H., Ding W. and Liu D.-J. (2018) Ultralow-loading platinum-cobalt fuel cell catalysts derived from imidazolate frameworks. *Science* **362**, 1276–1281.
- Clark R. J. H. and Franks M. L. (1975) The resonance Raman spectrum of ultramarine blue. *Chem. Phys. Lett.* **34**, 69–72.
- Colin A., Schmidt C., Pokrovski G. S., Wilke M., Borisova A. Y. and Toplis M. J. (2020) In situ determination of sulfur speciation and partitioning in aqueous fluid-silicate melt systems. *Geochem. Perspect. Lett.*, 31–35.
- Corcoran L. (2016) Platinum stable isotope fractionation and adsorption on marine ferromanganese oxide substrates, PhD thesis, University of Wellington.
- Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M. and Grimes R. (1988) *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley New York.
- Creech J. (2014) Stable isotopes of platinum: measurement and application to constraining the formation and differentiation of Earth, PhD thesis, University of Wellington.
- Crerar D., Wood S., Brantley S. and Bocarsly A. (1985) Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Can. Mineral.* **23**, 333–352.
- Da Silva C., Proux O., Hazemann J.-L., James-Smith J., Testemale D. and Yamaguchi T. (2009) X-ray absorption spectroscopy study of solvation and ion-pairing in aqueous gallium bromide solutions at supercritical conditions. *J. Mol. Liq.* **147**, 83–95.
- Dare S. A. S., Barnes S.-J. and Prichard H. M. (2010) The distribution of platinum group elements (PGE) and other chalcophile elements among sulfides from the Creighton Ni–Cu–PGE sulfide deposit, Sudbury, Canada, and the origin of palladium in pentlandite. *Miner. Deposita* **45**, 765–793.
- Dare S. A. S., Barnes S.-J., Prichard H. M. and Fisher P. C. (2011) Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite. *Miner. Deposita* **46**, 381–407.
- Deer W. A. (1966) *An introduction to the rock-forming minerals*, The Mineralogical Society, London.
- Dixon J. E., Stolper E. M. and Holloway J. R. (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: calibration and solubility models. *J. Petrol.* **36**, 1607–1631.
- D’Orazio M. and Folco L. (2003) Chemical analysis of iron meteorites by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand. Newsl.* **27**, 215–225.
- Duran C. J., Barnes S.-J., Pleše P., Kudrna Prašek M., Zientek M. L. and Pagé P. (2017) Fractional crystallization-induced variations in sulfides from the Noril’sk-Talnakh mining district (polar Siberia, Russia). *Ore Geol. Rev.* **90**, 326–351.

- Economou-Eliopoulos M. (2010) Platinum-group elements (PGE) in various geotectonic settings: opportunities and risks. *Hell. J. Geosci.* **45**, 65–82.
- Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D. G. and Tsoupas G. (2017) On the diversity of the PGE content in chromitites hosted in ophiolites and in porphyry-Cu systems: Controlling factors. *Ore Geol. Rev.* **88**, 156–173.
- Economou-Eliopoulos M. and Mungall J. E. (2005) Platinum-group element potential of porphyry deposits. *Mineral. Assoc. Can. Short Course* **35**, 203–245.
- Ehhalt D. H. (1987) Free radicals in the atmosphere. *Free Radic. Res. Commun.* **3**, 153–164.
- Fabian J., Komiha N., Linguerri R. and Rosmus P. (2006) The absorption wavelengths of sulfur chromophors of ultramarines calculated by time-dependent density functional theory. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **801**, 63–69.
- Fike D. A., Bradley A. S. and Rose C. V. (2015) Rethinking the Ancient Sulfur Cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **43**, 593–622.
- Filimonova O. N., Nickolsky M. S., Trigub A. L., Chareev D. A., Kvashnina K. O., Kovalchuk E. V., Vikentyev I. V. and Tagirov B. R. (2019) The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals. *Econ. Geol.* **114**, 1649–1663.
- Filimonova O. N., Tagirov B. R., Zotov A. V., Baranova N. N., Bychkova Y. V., Tyurin D. A., Chareev D. A. and Nickolsky M. S. (2021a) The solubility of cooperite PtS(cr) at 25 – 450 °C, Psat – 1000 bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **559**, 119968.
- Filimonova O. N., Trigub A. L., Nickolsky M. S., Chareev D. A., Kvashnina K. O., Kovalchuk E. V., Vikentyev I. V., Reukov V. L. and Tagirov B. R. (2021b) The state of platinum in pyrrhotite: X-ray absorption spectroscopy study and implications for the role of Fe sulphides as platinum carriers. *Mineral. Mag.*, 1–43.
- Fleet M. E. and Liu X. (2010) X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S_3^- chromophore. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **65**, 75–79.
- Flemmig B., Wolczanski P. T. and Hoffmann R. (2005) Transition metal complexes of cyclic and open ozone and thiozone. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1278–1285.
- Friend J. P. (1973) The global sulfur cycle. In *Chemistry of the Lower Atmosphere* (ed. S. I. Rasool). Springer US, Boston, MA. pp. 177–201.
- Gammons C. H., Bloom M. S. and Yu Y. (1992) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: I. Solubility of platinum and palladium sulfide minerals in NaCl/H₂SO₄ solutions at 300° C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3881–3894.
- Gammons C. H., Yu Y. and Bloom M. S. (1993) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: III. The solubility of Ag-Pd alloy + AgCl in NaCl/HCl solutions at 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2469–2479.
- Gammons C. H. and Bloom M. S. (1993) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2451–2467.
- Gammons C. H. (1995) Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: IV. The stoichiometry of Pt(IV) and Pd(II) chloride complexes at 100 to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1655–1667.
- Gammons C. H. (1996) Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: V. Equilibria between platinum metal, Pt(II), and Pt(IV) chloride complexes at 25 to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1683–1694.
- Gillespie R. J. (1963) The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory of directed valency. *J. Chem. Educ.* **40**, 295.

- Giuliani G., Dubessy J., Banks D., Hoàng Quang V., Lhomme T., Pironon J., Garnier V., Phan Trong T., Pham Van L., Ohnenstetter D. and Schwarz D. (2003) CO₂-H₂S-COS-S₈-AlO(OH)-bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam. *Chem. Geol.* **194**, 167–185.
- Grishina S., Dubessy J., Kontorovich A. and Pironon J. (1992) Inclusions in salt beds resulting from thermal metamorphism by dolerite sills (eastern Siberia, Russia). *Eur. J. Mineral.* **4**, 1187–1202.
- Gobeltz-Hautecoeur N., Demortier A., Lede B., Lelieur J. P. and Duhayon C. (2002) Occupancy of the sodalite cages in the blue ultramarine pigments. *Inorg. Chem.* **41**, 2848–2854.
- Godel B. and Barnes S.-J. (2008) Platinum-group elements in sulfide minerals and the whole rocks of the J-M Reef (Stillwater Complex): Implication for the formation of the reef. *Chem. Geol.* **248**, 272–294.
- Goslar J., Lijewski S., Hoffmann S. K., Jankowska A. and Kowalak S. (2009) Structure and dynamics of S₃⁻ radicals in ultramarine-type pigment based on zeolite A: Electron spin resonance and electron spin echo studies. *J. Chem. Phys.* **130**, 204504.
- Graham S. D., Holwell D. A., McDonald I., Jenkin G. R. T., Hill N. J., Boyce A. J., Smith J. and Sangster C. (2017) Magmatic Cu-Ni-PGE-Au sulfide mineralisation in alkaline igneous systems: An example from the Sron Garbh intrusion, Tyndrum, Scotland. *Ore Geol. Rev.* **80**, 961–984.
- Griffith J. S. and Orgel L. E. (1957) Ligand-field theory. *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 381–393.
- Guissani Y. and Guillot B. (1993) A computer simulation study of the liquid–vapor coexistence curve of water. *J. Chem. Phys.* **98**, 8221–8235.
- Gunn G. (2014) *Critical Metals Handbook*, John Wiley & Sons.
- Hammadi M. Q., Yassen R. S. and Abid K. N. (2017) Recovery of platinum and palladium from scrap automotive catalytic converters. *Al-Khwarizmi Eng. J.* **13**, 131–141.
- Hanley J. J. (2005) The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T hydrothermal and high-T magmatic-hydrothermal environments. *Explor. Platin.-Group Elem. Depos.* **35**, 35–56.
- Hao H., Campbell I. H., Park J.-W. and Cooke D. R. (2017) Platinum-group element geochemistry used to determine Cu and Au fertility in the Northparkes igneous suites, New South Wales, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **216**, 372–392.
- Hedenquist J. W. and Lowenstern J. B. (1994) The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* **370**, 519–527.
- Heinrich C. A. (2007) Fluid-fluid interactions in magmatic-hydrothermal ore formation. *Rev. Mineral. Geochem.* **65**, 363–387.
- Hinchliffe A., Soscún H., Mkadmh A. and Abu-Awwad F. (2005) Ab initio studies of the excited state polarizabilities of ozone and thiozone. *Int. J. Appl. Chem.* **1**, 71–83.
- Holwell D. A., Adeyemi Z., Ward L. A., Smith D. J., Graham S. D., McDonald I. and Smith J. W. (2017) Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy. *Ore Geol. Rev.* **91**, 718–740.
- Holzheid A. and Grove T. L. (2002) Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets. *Am. Mineral.* **87**, 227–237.
- Hou R., Quan Y. and Pan D. (2020) Dielectric constant of supercritical water in a large pressure–temperature range. *J. Chem. Phys.* **153**, 101103.
- Huang H., Qu Z., Ji X. and Deng G.-J. (2019) Three-component bis-heterocycliation for synthesis of 2-aminobenzo[4,5]thieno[3,2-*d*]thiazoles. *Org. Chem. Front.* **6**, 1146–1150.
- Huber C., Bachmann O., Vignerresse J.-L., Dufek J. and Parmigiani A. (2012) A physical model for metal extraction and transport in shallow magmatic systems. *Geochem. Geophys. Geosystems* **13**.

- Jacquemet N., Guillaume D., Zwick A. and Pokrovski G. S. (2014) In situ Raman spectroscopy identification of the S_3^- ion in S-rich hydrothermal fluids from synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* **99**, 1109–1118.
- Jaireth S. (1992) The calculated solubility of platinum and gold in oxygen-saturated fluids and the genesis of platinum-palladium and gold mineralization in the unconformity-related uranium deposits. *Miner. Deposita* **27**.
- Jha M. K., Lee J., Kim M., Jeong J., Kim B.-S. and Kumar V. (2013) Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. *Hydrometallurgy* **133**, 23–32.
- Johnson M. F. and Keith C. D. (1963) The state of platinum in re-forming catalysts. *J. Phys. Chem.* **67**, 200–201.
- Jolivet J. P. (1994) From solution to oxide. Cations condensation in aqueous solution. Surface chemistry of oxides; De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes.
- Kawde A.-N., Aziz M., Baig N. and Temerk Y. (2015) A facile fabrication of platinum nanoparticle-modified graphite pencil electrode for highly sensitive detection of hydrogen peroxide. *J. Electroanal. Chem.* **740**, 68–74.
- Keays R. R. and Lightfoot P. C. (2004) Formation of Ni-Cu-Platinum Group Element sulfide mineralization in the Sudbury Impact Melt Sheet. *Mineral. Petrol.* **82**, 217–258.
- Khan K. and Köseoğlu S. D. (2020) Is palladium price in bubble? *Resour. Policy* **68**, 101780.
- Kim K., Kim H.-T. and Han J.-I. (2015) Compatibility of platinum with alkaline sulfide fuel: Effectiveness and stability of platinum as an anode catalyst in direct alkaline sulfide fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 4141–4145.
- Kleine B. I., Gunnarsson-Robin J., Kamunya K. M., Ono S. and Stefánsson A. (2021) Source controls on sulfur abundance and isotope fractionation in hydrothermal fluids in the Olkaria geothermal field, Kenya. *Chem. Geol.* **582**, 120446.
- Kokh M. A., Lopez M., Gisquet P., Lanzanova A., Candaudap F., Besson P. and Pokrovski G. S. (2016) Combined effect of carbon dioxide and sulfur on vapor–liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **187**, 311–333.
- Kokh M. A., Akinfiyev N. N., Pokrovski G. S., Salvi S. and Guillaume D. (2017) The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 433–466.
- Kokh M. A., Assayag N., Mounic S., Cartigny P., Gurenko A. and Pokrovski G. S. (2020) Multiple sulfur isotope fractionation in hydrothermal systems in the presence of radical ions and molecular sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **285**, 100–128.
- Kouzmanov K. (2001) Genèse des concentrations en métaux de base et précieux de Radka et Elshitsa, PhD thesis, Université d'Orléans.
- Kouzmanov K. and Pokrovski G. S. (2012) Hydrothermal controls on metal distribution in porphyry Cu (–Mo–Au) systems. *Soc Econ Geol Spec Publ* **16**, 573–618.
- Labbé J. F. and Dupuy J. J. (2014) *Panorama mondial 2012 du marché des platinoïdes. Rapport public.*, BRGM/RP-63169-FR, 215 p.
- Leshner C. M., Keays R. R. and Cabri L. J. (2002) Komatiite-associated Ni-Cu-PGE deposits: Geology, mineralogy, geochemistry and genesis. *Can. Inst. Min. Metall. Pet.* **54**, 579–618.
- Le Vaillant M., Saleem A., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Miller J., Beresford S. and Perring C. (2016) Hydrothermal remobilisation around a deformed and remobilised komatiite-hosted Ni-Cu-(PGE) deposit, Sarah's Find, Agnew Wiluna greenstone belt, Yilgarn Craton, Western Australia. *Miner. Deposita* **51**, 369–388.
- Li C., Ripley E. M., Merino E. and Maier W. D. (2004) Replacement of base metal sulfides by actinolite, epidote, calcite, and magnetite in the UG2 and Merensky Reef of the Bushveld Complex, South Africa. *Econ. Geol.* **99**, 0173–0184.

- Liu W., Borg S. J., Testemale D., Etschmann B., Hazemann J.-L. and Brugger J. (2011) Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35–440 C and 600 bar: an in-situ XAS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1227–1248.
- Liu Y., McCue A. J., Feng J., Guan S., Li D. and Anderson J. A. (2018) Evolution of palladium sulfide phases during thermal treatments and consequences for acetylene hydrogenation. *J. Catal.* **364**, 204–215.
- Maier W. D. (2005) Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: Mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria. *J. Afr. Earth Sci.* **41**, 165–191.
- Manning C. (2004) The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **223**, 1–16.
- Mansur E. T., Barnes S.-J. and Duran C. J. (2019) Textural and compositional evidence for the formation of pentlandite via peritectic reaction: Implications for the distribution of highly siderophile elements. *Geology* **47**, 351–354.
- Mansur E., Barnes S.-J., Janasi V., Henrique-Pinto R., Alves A. and Marteleto N. S. (2021) The distribution of platinum-group elements and Te, As, Bi, Sb and Se (TABS+) in the Paraná Magmatic Province: Effects of crystal fractionation, sulfide segregation and magma degassing. *Lithos* **400–401**, 106374.
- Mavrogenes J. A. and O'Neill H. St. C. (1999) The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1173–1180.
- McDonald I. and Holwell D. A. (2011) Geology of the northern Bushveld Complex and the setting and genesis of the Platreef Ni-Cu-PGE deposit.
- McDonough W. (2003) Compositional Model for the Earth's Core. *Treatise Geochem.* **2**, 547–568.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Seward T. M., Testemale D. and Brugger J. (2015) Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 128–145.
- Merkle R. K. and Verryin S. M. (2003) Cooperite and braggite from the Bushveld Complex: implications for the miscibility gap and identification. *Miner. Deposita* **38**, 381–388.
- Métrich N., Bonnin-Mosbah M., Susini J., Menez B. and Galois L. (2002) Presence of sulfite (S^{IV}) in arc magmas: Implications for volcanic sulfur emissions. *Geophys. Res. Lett.* **29**, 33-1-33-4.
- Moldovan M., Palacios M. A., Gomez M. M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A. and Petrucci F. (2002) Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci. Total Environ.* **296**, 199–208.
- Mondal S. K. (2011) Platinum Group Element (PGE) Geochemistry to understand the chemical evolution of the earth's mantle. *J. Geol. Soc. India* **77**, 295–302.
- Monnier L., Salvi S., Jourdan V., Sall S., Bailly L., Melleton J. and Béziat D. (2020) Contrasting fluid behavior during two styles of greisen alteration leading to distinct wolframite mineralizations: The Echassières district (Massif Central, France). *Ore Geol. Rev.* **124**, 103648.
- Moretti R. and Baker D. R. (2008) Modeling the interplay of fO₂ and fS₂ along the FeS-silicate melt equilibrium. *Chem. Geol.* **256**, 286–298.
- Mudd G. M. and Jowitt S. M. (2014) A Detailed Assessment of Global Nickel Resource Trends and Endowments. *Econ. Geol.* **109**, 1813–1841.
- Mungall J. E. and Naldrett A. J. (2008) Ore Deposits of the Platinum-Group Elements. *Elements* **4**, 253–258.
- Naldrett A. J. (2010) From the mantle to the bank: the life of a Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit. *South Afr. J. Geol.* **113**, 1–32.
- National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Periodic Table of Elements. Retrieved November 2, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/>.

- O'Driscoll B. and González-Jiménez J. M. (2016) Petrogenesis of the Platinum-Group Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**, 489–578.
- Oduro H., Harms B., Sintim H. O., Kaufman A. J., Cody G. and Farquhar J. (2011) Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 17635–17638.
- Oelkers E. H., Benezeth P. and Pokrovski G. S. (2009) Thermodynamic Databases for Water-Rock Interaction. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 1–46.
- Ohmoto H. and Lasaga A. C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1727–1745.
- Oliveira A. M., Beswick R. R. and Yan Y. (2021) A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **33**, 100701.
- O'Neill H. S. C. and Mavrogenes J. A. (2002) The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400 °C and 1 bar. *J. Petrol.* **43**, 1049–1087.
- Pan P. and Wood S. A. (1994) Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions: II. Results at 200 to 350 °C and saturated vapor pressure. *Miner. Deposita* **29**, 373–390.
- Pearson R. G. (1968a) Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* **45**, 581.
- Pearson R. G. (1968b) Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *J. Chem. Educ.* **45**, 643.
- Pearson R. G. (1997) *Chemical hardness*, Wiley Online Library.
- Peregoedova A. and Ohnenstetter M. (2002) Collectors of Pt, Pd and Rh in a S-poor Fe–Ni–Cu sulfide system at 760 °C: experimental data and application to ore deposits. *Can. Mineral.* **40**, 527–561.
- Petaev M. I. and Jacobsen S. B. (2004) Differentiation of metal-rich meteoritic parent bodies: I. Measurements of PGEs, Re, Mo, W, and Au in meteoritic Fe–Ni metal. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 1685–1697.
- Peters C., Strauss H., Haase K., Bach W., de Ronde C. E. J., Kleint C. and Stucker V. (2021) SO₂ disproportionation impacting hydrothermal sulfur cycling: Insights from multiple sulfur isotopes for hydrothermal fluids from the Tonga-Kermadec intraoceanic arc and the NE Lau Basin. *Chem. Geol.*, 120586.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Yu. and Harrichoury J.-C. (2008) The effect of sulfur on vapor–liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **266**, 345–362.
- Pokrovski G. S. and Dubrovinsky L. S. (2011) The S₃[−] Ion Is Stable in Geological Fluids at Elevated Temperatures and Pressures. *Science* **331**, 1052–1054.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Y. and Bychkov A. Y. (2013) Speciation and Transport of Metals and Metalloids in Geological Vapors. *Rev. Mineral. Geochem.* **76**, 165–218.
- Pokrovski G. S., Akinfiyev N. N., Borisova A. Y., Zotov A. V. and Kouzmanov K. (2014) Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **402**, 9–70.
- Pokrovski G. S. and Dubessy J. (2015) Stability and abundance of the trisulfur radical ion S₃[−] in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 298–309.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Guillaume D., Borisova A. Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A. P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A. M., Boiron M.-C. and Dubessy J. (2015) Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 13484–13489.
- Pokrovski G. S., Escoda C., Blanchard M., Testemale D., Hazemann J.-L., Gouy S., Kokh M. A., Boiron M.-C., de Parseval F., Aigouy T., Menjot L., de Parseval P., Proux O., Rovezzi M., Béziat D., Salvi S., Kouzmanov K., Bartsch T., Pöttgen R. and Doert T. (2021a) An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems. *Geochem. Perspect. Lett.* **17**, 39–44.

- Pokrovski G.S., Kokh M. A., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E. F., Borisova A. Y., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Ferlat G. and Saitta A. M. (2021b) The trisulfur radical ion $S_3^{\cdot-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2109768118.
- Polovina J. S., Hudson D. M. and Jones R. E. (2004) Petrographic and geochemical characteristics of postmagmatic hydrothermal alteration and mineralization in the J–M Reef, Stillwater Complex, Montana. *Can. Mineral.* **42**, 261–277.
- Poulson S. R. and Ohmoto H. (1990) An evaluation of the solubility of sulfide sulfur in silicate melts from experimental data and natural samples. *Chem. Geol.* **85**, 57–75.
- Prichard H. M., Economou-Eliopoulos M. and Fisher P. C. (2008) Contrasting platinum-group mineral assemblages from two different podiform chromitite localities in the Pindos ophiolite complex, Greece. *Can. Mineral.* **46**, 329–341.
- Ramli Z. A. C. and Kamarudin S. K. (2018) Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: a Review. *Nanoscale Res. Lett.* **13**, 410.
- Reed M. H. and Palandri J. (2006) Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids. *Rev. Mineral. Geochem.* **61**, 609–631.
- Reith F., Campbell S. G., Ball A. S., Pring A. and Southam G. (2014) Platinum in Earth surface environments. *Earth-Sci. Rev.* **131**, 1–21.
- Richards J. P. (2011) Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. *Ore Geol. Rev.* **40**, 1–26.
- Roberts B. E. and Tremaine P. R. (1985) Vapour liquid equilibrium calculations for dilute aqueous solutions of CO_2 , H_2S , NH_3 and $NaOH$ to $300^\circ C$. *Can. J. Chem. Eng.* **63**, 294–300.
- Rudnick R. L. and Gao S. (2014) Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* Elsevier. pp. 1–51.
- Sassani D. C. and Shock E. L. (1998) Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to $1000^\circ C$ and 5 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2643–2671.
- Schulz K. J., DeYoung J. H., Seal R. R. and Bradley D. C. (2018) *Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply.*, Geological Survey.
- Shrestha B. R., Tada E. and Nishikata A. (2014) Effect of Chloride on Platinum Dissolution. *Electrochimica Acta* **143**, 161–167.
- Simakin A. G. (2014) Fluid composition in the anhydrous C–O–S system under lower crustal P–T conditions according to thermodynamic modeling. *Petrology* **22**, 45–53.
- Simon A. C., Pettke T., Candela P. A., Piccoli P. M. and Heinrich C. A. (2006) Copper partitioning in a melt–vapor–brine–magnetite–pyrrhotite assemblage. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5583–5600.
- Simon A. C. and Pettke T. (2009) Platinum solubility and partitioning in a felsic melt–vapor–brine assemblage. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 438–454.
- Steeffel C. I. and Maher K. (2009) Fluid–rock interaction: A reactive transport approach. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 485–532.
- Steele-MacInnis M. and Manning C. E. (2020) Hydrothermal Properties of Geologic Fluids. *Elements* **16**, 375–380.
- Suleimenov O. M. and Seward T. M. (1997) A spectrophotometric study of hydrogen sulphide ionisation in aqueous solutions to $350^\circ C$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5187–5198.
- Sullivan N. A., Zajacz Z., Brenan J. M. and Tsay A. (2021) The solubility of platinum in magmatic brines: Insights into the mobility of PGE in ore-forming environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*.

- Sun Y., Delucchi M. and Ogden J. (2011) The impact of widespread deployment of fuel cell vehicles on platinum demand and price. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 11116–11127.
- Susak N. J. and Crerar D. A. (1985) Spectra and coordination changes of transition metals in hydrothermal solutions: Implications for ore genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 555–564.
- Tagirov B. R. and Baranova N. N. (2009) The state of palladium in sulfide hydrothermal solutions: Experimental solubility study. *Geochemistry International* **47**(12), 1234.
- Tagirov B. R., Baranova N. N., Zotov A. V., Akinfiyev N. N., Polotnyanko N. A., Shikina N. D., Koroleva L. A., Shvarov Y. V. and Bastrakov E. N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta* **117**, 348–373.
- Tagirov B. R., Trigub A. L., Selivanov P. V. and Koroleva L. A. (2017) Composition and structure of Pt chloride complexes in hydrothermal solutions, according to X-ray absorption spectroscopy. *Russ. J. Phys. Chem. A* **91**, 543–548.
- Tagirov B. R., Filimonova O. N., Trigub A. L., Akinfiyev N. N., Nickolsky M. S., Kvashnina K. O., Chareev D. A. and Zotov A. V. (2019) Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: Insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **254**, 86–101.
- Tödheide K. (1982) Hydrothermal Solutions. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **86**, 1005–1016.
- Tossell J. A. (2012) Calculation of the properties of the S_3^- radical anion and its complexes with Cu^+ in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **95**, 79–92.
- Truche L., Bazarkina E. F., Barré G., Thomassot E., Berger G., Dubessy J. and Robert P. (2014) The role of S_3^- ion in thermochemical sulphate reduction: Geological and geochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **396**, 190–200.
- Vaughan D. J. (1978) Mineral chemistry of metal sulfides. *Camb. Earth Sci Ser Camb.* **493**.
- Walther J. V. and Schott J. (1988) The dielectric constant approach to speciation and ion pairing at high temperature and pressure. *Nature* **332**, 635–638.
- Wardman P. (2009) Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1637.
- Waterton P., Mungall J. and Graham Pearson D. (2021) The komatiite-mantle platinum-group element paradox. *Geochim. Cosmochim. Acta*, S0016703721004646.
- Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217–1232.
- Weinberg R. F. and Hasalová P. (2015) Water-fluxed melting of the continental crust: A review. *Lithos* **212–215**, 158–188.
- Wilde A. (2005) Descriptive ore deposit models: Hydrothermal and supergene Pt & Pd deposits. *Explor. Platin.-Group Elem. Depos. Mineral. Assoc. Can. Short Course* **35**, 145–161.
- Wilkinson J. J. (2001) Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos* **55**, 229–272.
- Wilkinson J. J. (2013) Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nat. Geosci.* **6**, 917–925.
- Williams-Jones A. E. and Heinrich C. A. (2005) Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits: 100th Anniversary Special Paper. *Econ. Geol.* **100**, 1287–1312.
- Wood S. A., Mountain B. W. and Pan P. (1992) The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold; recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions. *Can. Mineral.* **30**, 955–982.
- Wood S. A., Pan P., Zhang Y. and Mucci A. (1994) The solubility of Pt and Pd sulfides and Au in bisulfide solutions. *Miner. Deposita* **29**, 309–317.

- Wood S. A. and Cabri L. J. (2002) The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits. *Geol. Geochem. Mineral. Miner. Benef. Platin.-Group Elem.* **54**, 211–249.
- Wood S. A. and Van Middlesworth J. (2004) The influence of acetate and oxalate as simple organic ligands on the behavior of palladium in surface environments. *Can. Mineral.* **42**, 411–421.
- Xue Y., Shi L., Liu X., Fang J., Wang X., Setzler B. P., Zhu W., Yan Y. and Zhuang Z. (2020) A highly-active, stable and low-cost platinum-free anode catalyst based on RuNi for hydroxide exchange membrane fuel cells. *Nat. Commun.* **11**, 5651.
- Zhang Q., Xu W., Li X., Jiang D., Xiang Y., Wang J., Cen J., Romano S. and Ni J. (2015) Catalytic hydrogenation of sulfur-containing nitrobenzene over Pd/C catalysts: In situ sulfidation of Pd/C for the preparation of Pd_xS_y catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **497**, 17–21.
- Zhitova L. M., Kinnaird J. A., Gora M. P. and Shevko E. P. (2016) Magmatogene fluids of metal-bearing reefs in the Bushveld Complex, South Africa: based on research data on fluid inclusions in quartz. *Geol. Ore Depos.* **58**, 58–81.
- Zientek M. L. (2012) Magmatic ore deposits in layered intrusions: Descriptive model for reef-type PGE and contact-type Cu-Ni-PGE deposits.
- Zientek M. L., Loferski P. J., Parks H. L., Schulte R. F. and Seal II R. R. (2017) *Platinum-group elements.*, US Geological Survey.
- Zotov A. V., Tagirov B. R., Koroleva L. A. and Volchenkova V. A. (2017) Experimental modeling of Au and Pt coupled transport by chloride hydrothermal fluids at 350–450°C and 500–1000 bar. *Geol. Ore Depos.* **59**, 421–429.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

2 Matériaux et méthodes

Le travail de cette thèse est composé de 4 principales approches : la mesure de solubilité en réacteurs hydrothermaux (ou autoclaves), la spectroscopie d'absorption X, la modélisation de dynamique moléculaire, et la modélisation thermodynamique. Cette combinaison de 4 approches complémentaires au sein d'une même étude permet à la fois de déterminer la solubilité et la spéciation chimique des métaux critiques dans les fluides hydrothermaux (la nature et la stabilité des complexes). Un travail analytique important a aussi été nécessaire, aussi bien pour la caractérisation des phases fluides que des phases solides utilisées.

2.1 Réacteurs hydrothermaux : approche expérimentale de mesure de la solubilité

La mesure de la solubilité d'éléments chimiques dans une phase fluide dans des conditions hydrothermales, à hautes températures et pressions, nécessite des montages expérimentaux spécifiques que sont les réacteurs hydrothermaux. Ils restent les outils privilégiés pour l'étude d'interaction fluide-roche, car ils assurent la coexistence des phases minérales et de la phase aqueuse, et permettent donc la mesure des concentrations des espèces chimique à l'équilibre entre ces phases. Différentes technologies de réacteurs hydrothermaux existent, pour ce qui représente avant tout un défi expérimental dans le cas d'éléments présents en très faibles concentrations, ce qui est le cas des métaux critiques étudiés ici, avec des solubilités dans les fluides expérimentaux allant du ppb (ng.g^{-1}) au ppm ($\mu\text{g.g}^{-1}$).

2.1.1 Réacteur à cellule flexible (Coretest®)

Nous avons utilisé dans ce travail un Coretest®, qui est un réacteur constitué d'un grand autoclave à haute pression (800 mL) en acier inoxydable (marque 316 SS) en contact uniquement avec de l'eau dans lequel est placé une cellule à parois flexibles contenant la solution expérimentale, et qui admet un dispositif de prélèvement en titane, comme présenté

sur la Fig. 2.1. L'autoclave permet d'amener la cellule expérimentale à haute-pression et à haute-température ($T_{\max} \sim 500$ °C et $P_{\max} \sim 1.5$ kbar) grâce à un chauffage résistif dans le four où l'autoclave est inséré, et à une pompe hydraulique. Le montage est soumis à un mouvement de bascule une fois par minute selon un angle de 130° afin d'homogénéiser le fluide hydrothermal expérimental et de diminuer les gradients de température et pression. La température et la pression sont mesurées en continu grâce à des capteurs, dont la précision est respectivement ± 1 °C et ± 5 bar. La mesure de la température est assurée par un thermocouple de type K, directement plongé dans l'eau de l'autoclave. Le thermocouple est cependant assez fragile car il peut subir des corrosions au niveau de ses jointures et alors ne plus afficher la température correctement. La bascule en continu de l'autoclave et du four peut aussi user les fils et créer de faux contacts. Une soudure plus haute au niveau du thermocouple sur les dernières expériences a donné de meilleurs résultats sur son état final. L'injection de fluide est assurée grâce à une pompe manuelle à cabestan d'un volume de 15 mL, pouvant monter à des pressions de 2 kbar. La pression dans l'autoclave est directement mesurée. La cellule à parois flexibles ($V \sim 100\text{--}150$ cm³) permet d'assurer la transmission à la fois de la pression et de la température entre l'eau présente dans l'autoclave et le fluide hydrothermal expérimental situé à l'intérieur de la cellule. Cette cellule munie d'un tube de prélèvement permet alors : i) l'échantillonnage du fluide réactionnel tout au long de l'expérience à une température et une pression constantes ; ii) l'injection d'un nouveau fluide au cours de l'expérience afin de modifier la chimie du fluide expérimental (pH, fO_2 , C_{Sulfre}), et de remplir la cellule pour prolonger l'expérience ou bien diluer le fluide.

Lors de nos expériences, la cellule utilisée est en or pur (99.99 %), l'or étant à la fois un excellent conducteur de chaleur, et un métal inerte à la corrosion qui ne forme pas de phases solides avec nos solutions soufrées. Le titane peut aussi être utilisé comme matériau pour la cellule, mais celui-ci est moins flexible que l'or et la cellule risque donc plus facilement de fuir au cours de l'expérience. Une description plus détaillée du montage expérimental est fournie dans l'article de Kokh et al. (2017).

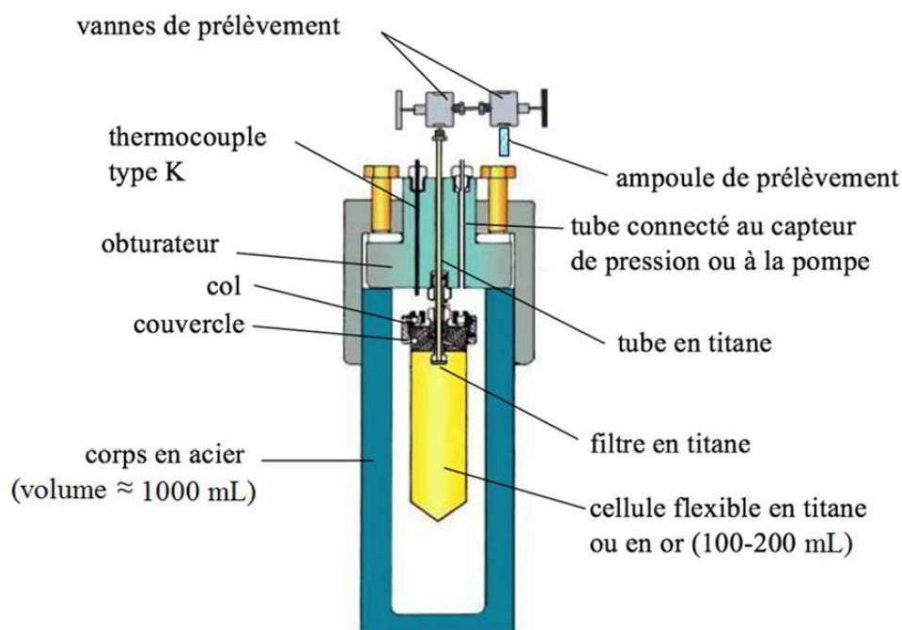


Fig. 2.1. Schéma du réacteur à cellule flexible. D'après Kokh (2016).

La mise en marche du système s'effectue en plusieurs étapes : 1) installation de la tête de la cellule en titane reliée à un tube de prélèvement en titane sur la cellule en or ; 2) installation de la cellule ainsi fermée dans l'autoclave rempli d'eau milli-Q (MQ) ; 3) installation de l'autoclave dans le four à basculement ; 4) montée en pression et éjection de la phase gaz présente dans la cellule ; 5) montée progressive en température en contrôlant la pression dans l'autoclave grâce à une vanne de fuite. Le système étudié ici est un système monophasique liquide en l'absence de vapeur ($P=50\text{--}700\text{ bar}$, $T \leq 300\text{ °C}$). Le remplissage idéal de la cellule à la fin de la mise en température et en pression doit être entre 60% et 90% de son volume initial pour éviter tout risque de rupture de ses parois. En effet, un remplissage trop important ($>95\%$) augmente le risque d'une explosion de la cellule. À l'inverse un trop faible remplissage ($<50\%$) augmente le risque de l'apparition de points de fuite dans des zones de plis trop marqués du métal de la cellule qui est fortement comprimée (Fig. 2.2).

Le principal challenge de cette méthode est le risque de fuites possibles au cours de l'expérience en raison du grand nombre de connexions dans le montage et de l'écrasement de la cellule (cf. Fig. 2.2). Ces fuites peuvent cependant être contrôlées par différents



Fig. 2.2. Images de la cellule en or avant (A) et après (B) l'expérience m34. Les parois flexibles de la cellule se sont écrasées sous l'effet de la pression et du plus faible remplissage de la cellule en fin d'expérience (~60 % du volume total).

moyens : i) en cours d'expérience par le dosage en continu de la concentration en soufre (cf. section 2.2) afin de vérifier la présence d'une fuite importante (facteur de dilution >1.1) en comparaison des prédictions théoriques de concentrations par modélisation thermodynamique (cf. section 2.6) ; ii) en fin d'expérience l'aspect de la cellule donne une indication directe sur la présence de fuite au sein de celle-ci, à savoir dégonflée si présence de fuite, car la descente en température et pression aboutit à un équilibre liquide-vapeur avec une pression de H_2S de plusieurs bar (~ 5 bar) dans la cellule ; iii) un post-contrôle éventuel supplémentaire grâce à la présence d'un spyke de nitrate de rubidium RbNO_3 à une concentration de 200 ppm en Rb dans l'eau de l'autoclave, la mesure de la concentration en Rb de la solution permettant de savoir si de l'eau de l'autoclave a pu s'y infiltrer.

Les expériences sur la solubilité de différents métaux et sulfures métalliques (Au , PtS , PtS_2 , PdS , MoS_2), appelées m33, m34 et m35, ont été réalisées grâce à ce montage expérimental, à des températures comprises entre 50 et 300 °C, et des pressions comprises entre 100 et 600 bar. Les liquides soufrés utilisés initialement sont le thiosulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (expérience m33) et l'hydrogénosulfure de sodium NaHS (expériences m34 et m35), avec une concentration initiale d'environ $1 \text{ mol.kg soln}^{-1}$ en soufre total pour toutes les expériences. La durée de chaque condition expérimentale à une valeur de T - P et une composition du fluide

donnée est de l'ordre de 1 semaine, avec 2 à 3 séries de prélèvement effectuées à chaque fois (cf. section 2.2.1).

Les principaux avantages de ce réacteur sont : i) analyse précise de concentration de métaux même à faible concentration (1 ppb), ce qui manquait aux travaux antérieurs sur la solubilité du platine (cf. Chapitre 1) ; ii) possibilité de modifier la chimie du fluide au cours de l'expérience ; iii) possibilité de changer T et P indépendamment en cours d'expérience. Les principaux inconvénients de ce type de réacteurs sont : i) difficulté et longueur à mettre en route ; ii) surveillance constante nécessaire en raison des risques de fuites ; iii) prélèvements longs et laborieux pour pouvoir analyser un ensemble de compositions chimiques.

2.1.2 Réacteur à trempe

Contrairement aux réacteurs à cellule flexible, les réacteurs à trempe sont des réacteurs hydrothermaux de petit volume ($\sim 20 \text{ cm}^3$), qui ne présentent pas de possibilité d'échantillonnage du fluide au cours de l'expérience. Ceux-ci sont composés de plusieurs parties : un corps et une tête en alliage de titane (VT-8) contenant le fluide expérimental et deux petites pièces métalliques, l'obturateur et la bague thermo-compensatrice, qui se placent entre la tête et le corps, présentés sur la Fig. 2.3. L'étanchéité est assurée par ces 2 petites pièces, qui ont des compositions différentes : l'obturateur directement en contact avec le fluide et le corps de l'autoclave est en titane, et la bague thermo-compensatrice placée au-dessus est en acier. Comme l'acier possède un coefficient d'extension thermique plus élevé que le titane, son expansion thermique à haute température garantit l'étanchéité de l'ensemble. L'étanchéité se fait donc ici grâce à un contact métal-métal, avec une géométrie conique. Ce type d'autoclave peut fonctionner jusqu'à des températures de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et des pressions de $\sim 2 \text{ kbar}$. Les réacteurs sont disposés verticalement dans un four, dont la température est déterminée grâce à un thermocouple avec une précision de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Afin de contrôler la température à laquelle la réaction de solubilisation a lieu entre le fluide et les phases solides, ces dernières sont placées dans une nacelle en titane accrochée à la partie haute de l'autoclave. Lorsque l'autoclave est à température ambiante, le fluide n'est pas en contact avec les phases solides. C'est la dilatation thermique du fluide à haute température qui va permettre la mise en contact fluide-solide. La trempe finale du réacteur (cf. section 2.2.2) stoppe la réaction de solubilisation, en raison de la rétractation du liquide. La

vérification de l'absence de fuite est effectuée par pesée, en comparant la masse du réacteur avant et après la réaction. La montée à des pressions supérieures à celle de l'équilibre liquide-vapeur est aussi permise par l'expansion volumique du fluide avec la température, étant donné que le volume du réacteur est constant. Cette pression est calculée grâce à l'outil de calcul SOWAT (cf. section 2.6.1), avec une incertitude de l'ordre de ± 50 bar dans la gamme 500–700 bar à la température de 300 °C. La durée d'une expérience est de l'ordre d'une semaine à 300 °C, et il est possible de placer dans le four jusqu'à 6 réacteurs simultanément.

Les expériences sur la solubilité des phases solides Pt+Au (expérience PA1) et FeS₂+Au (expériences PA2 et PA3) ont été réalisées grâce à ce montage expérimental, à la température de 300 °C et à la pression de 500 bar. Les liquides soufrés utilisés initialement sont l'hydrogénosulfure de sodium NaHS (pour PA1 et certains réacteurs de PA3), ainsi que le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ (pour PA2 et certains réacteurs de PA3), avec une concentration initiale comprise entre 0.5 et 1 mol.kg soln⁻¹ en soufre total. Dans le cas particulier des réacteurs contenant des solutions initiales soufrées acides (NaHS+HCl ; expérience PA3), comme le fluide contient une grande quantité de H₂S dissous, le chargement et le déchargement de ces réacteurs se font avec un refroidissement à l'azote liquide (–196 °C), afin d'éviter un dégagement de H₂S qui gèle à –86 °C.

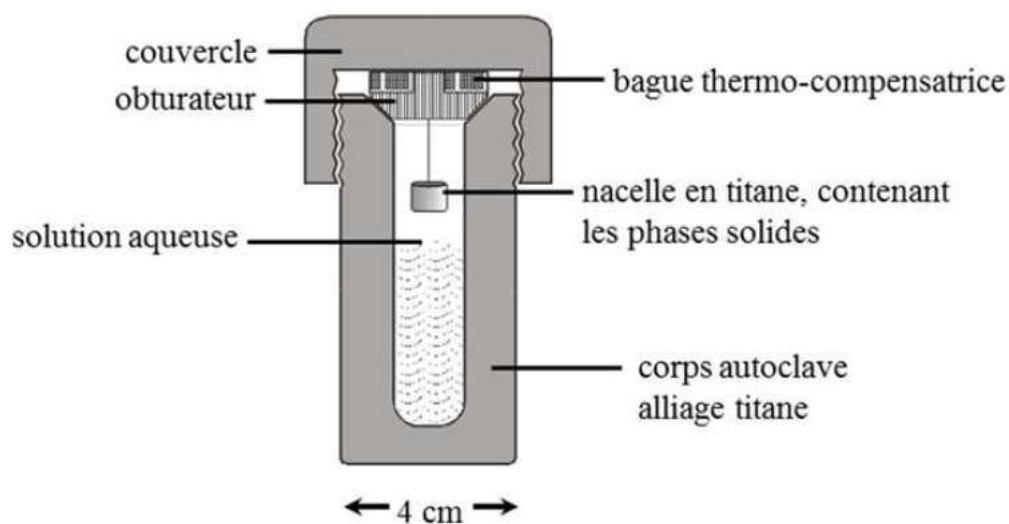


Fig. 2.3. Schéma du réacteur à trempe. D'après Kokh (2016).

Les principaux avantages de ce type de réacteur sont : i) la facilité à effectuer un panel large de conditions expérimentales (C_{soufre} , pH, fO_2) ; ii) la facilité à mettre en place en laboratoire ; iii) la possibilité de monter à haute température avec moins de risque de fuite que les réacteurs à cellule flexible. Les principaux inconvénients de ce type de réacteurs sont : i) difficulté à mesurer des faibles concentrations (< 1 ppm) ; ii) difficulté à charger et décharger lorsqu'il y a un risque de dégazage ; iii) impossibilité de suivre l'évolution de la concentration d'un point de vue cinétique ; iv) absence d'agitation du fluide au cours des expériences de solubilité.

2.2 Protocoles de prélèvement

2.2.1 Réacteur à cellule flexible

Le fluide expérimental est prélevé dans la cellule à l'aide du tube de prélèvement en titane dont l'extrémité est reliée à 2 vannes de prélèvement à pointe en céramique. Le fluide extrait est alors récupéré dans une ampoule en titane vissée sur la 2^{ème} vanne de prélèvement dont l'étanchéité de vissage est assurée par un joint en téflon. L'extrémité du tube, qui est plongée dans le fluide réactionnel à l'intérieur de la cellule, est munie d'un filtre en titane Ti (diamètre des pores $2\ \mu\text{m}$) qui permet d'éviter de prélever les particules de solide éventuellement en suspension dans la cellule. Deux paramètres sont à prendre en considération sur la qualité du prélèvement : i) la position de l'ampoule (verticale, horizontale, renversée), car la vanne où est vissée l'ampoule peut effectuer une rotation de 360° ; ii) la vitesse d'ouverture de la vanne.

Protocole de prélèvement pour le dosage des métaux

L'ampoule de prélèvement est initialement remplie à moitié d'une solution aqueuse d'ammoniaque NH_3 (28 wt%, 1 mL) afin d'éviter un dégagement de H_2S et une perte de soufre lors du prélèvement, par augmentation du pH de la solution et donc par solubilisation du H_2S sous forme d'ions HS^- ($\text{pK}_a \text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- (25\ ^\circ\text{C}) = 7.0$; $\text{pK}_a \text{NH}_4^+/\text{NH}_3 (25\ ^\circ\text{C}) = 9.3$). La position de l'ampoule est horizontale lors de ces prélèvements. Cela évite une perte du NH_3 initialement introduit dans la vanne de prélèvement, qui présente un fort risque d'écoulement, étant donné la faible densité ($d(\text{NH}_3) (25\ ^\circ\text{C}, 1\ \text{bar}) = 0.88$) et viscosité de ce liquide. Or une éventuelle perte de NH_3 fausserait la détermination de la masse de fluide prélevé. Une

ampoule positionnée verticalement risquerait de limiter l'homogénéisation du fluide, ce qui pourrait entraîner un dégagement de H_2S à l'ouverture de l'ampoule.

Le fluide ainsi prélevé est divisé en 2 parties : la première moitié du fluide est conservée dans des pots en téflon ultrapropres (Savillex®) et traitée chimiquement (cf. Annexe I) pour les analyses à l'ICP-OES ou l'ICP-MS afin de déterminer la concentration des métaux ; la deuxième moitié est oxydée par ajout de 2 mL de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ultrapur à 30 wt%, pour le dosage du soufre total et des ions chlorure par HPLC (cf. section 2.3.6). En effet, tous les sulfures, le soufre moléculaire potentiel (cf. Annexe II) ou les sulfites présents en solution sont oxydés par H_2O_2 en ions sulfates (SO_4^{2-}). Lors du traitement chimique des échantillons pour le dosage des métaux, un risque existe de sous-dosage en raison de la volatilité potentielle des chlorures métalliques des métaux que l'on souhaite doser. Néanmoins il a été montré que notre protocole n'introduit pas d'incertitude de mesure supérieure à 10% en raison de cette volatilité potentielle (cf. Annexe III).

Protocole de prélèvement pour le dosage du soufre réduit avec le diiode et l'acétate de zinc

Différents protocoles, selon le produit de piégeage initialement rajouté dans l'ampoule et la position de l'ampoule, ont été testés pour le dosage des ions sulfures. L'ampoule standard admet un volume V de 2 mL et un diamètre intérieur d de 0.8 cm.

Protocole 1 : une solution de diiode I_2 (0,5 N) est initialement placée dans l'ampoule, et lors du prélèvement la réaction qui y a lieu est la suivante :



Lors de cette réaction, du soufre moléculaire S^0 précipite dans l'ampoule, ce qui peut gêner l'entrée du fluide dans celle-ci et causer un sous-dosage en empêchant un bon mélange entre le fluide prélevé et le diiode. En effet, une mauvaise homogénéisation peut entraîner une perte de H_2S sous forme gazeuse à l'ouverture de l'ampoule, car n'ayant pas pu réagir avec I_2 au sein de celle-ci. Cette observation donne donc une importance particulière à la position de l'ampoule lors du prélèvement. La position renversée est la meilleure des options et donne les valeurs de concentrations les plus proches de celles attendues pour H_2S . Un diamètre plus

large d'ampoule ($V = 3.6 \text{ mL}$; $d = 1.1 \text{ cm}$) peut aussi être utilisé pour faciliter le mélange fluide-solution de piégeage.

Protocole 2 : une solution aqueuse d'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\sim 1.2 \text{ mol/kg}$ soln à 25°C) saturée est initialement placée dans l'ampoule et la réaction qui y a lieu est la suivante :



La précipitation du sulfure de zinc ZnS , qui est un solide blanc très peu soluble dans ces conditions, permet ainsi de transformer tout le soufre réduit sous forme solide. De la même manière que lors du dosage avec le diiode I_2 (cf. protocole 1), les prélèvements avec l'acétate de zinc sont effectués avec l'ampoule en position renversée, car la précipitation de ZnS pourrait bloquer l'entrée du fluide dans la cellule et gêner l'avancement de la réaction avec l'acétate de zinc. Néanmoins, ce solide est moins occlusif que le soufre moléculaire, de par sa texture plus « poudreuse » et moins « caoutchouteuse » que S^0 . Les résultats ne changent donc pas particulièrement en fonction du diamètre des ampoules utilisées, et la plus petite des ampoules a été conservée pour ces prélèvements.

Protocole 3 : De l'ammoniaque NH_3 (30% solution aqueuse) est initialement placé dans l'ampoule et tout le sulfure présent dans le fluide est alors stabilisé sous forme d'ions HS^- , évitant le risque de dégazage de H_2S . Puis le fluide prélevé dans l'ampoule est mélangé à de l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Cette étape supplémentaire par rapport au protocole 2 permet ainsi d'éviter toute obturation de l'ampoule liée à la précipitation de solide dans celle-ci lors du prélèvement, et ainsi permettre un avancement plus grand de la réaction. C'est cette méthode qui présente les meilleurs résultats de titrage de H_2S .

Dans les protocoles 2 et 3 où il y a précipitation de ZnS , la solution est centrifugée afin de récupérer tout le solide précipité. Du diiode I_2 (0.5 N, 2.5 mL) est alors ajouté en excès, puis de l'acide concentré (HCl 18 wt%, 2 mL), afin de dissoudre le ZnS et de libérer les sulfures qui vont se mettre à réagir avec le diiode I_2 en solution, selon les réactions :



Dans les protocoles 1, 2 et 3, un contre-titrage de l'iode est effectué en dernière étape par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 M), afin de remonter à la quantité de soufre initialement présente en solution, selon la réaction :



Un aspect important à considérer dans ce processus de piégeage est le risque de surdosage des ions sulfures par le diiode si l'on se trouve en milieu basique :



Il y a alors 4 moles de I_2 qui réagissent avec 1 mole de HS^- , alors qu'en milieu acide ou neutre la réaction est équimolaire, ce qui peut aboutir à un surdosage de 20% (Pawlak, 1999). Il est donc important de s'assurer d'ajouter suffisamment d'acide dans le cas où de l'ammoniaque est présent afin de transformer tout le NH_3 en ions NH_4^+ , et ainsi se placer dans un milieu acide, loin du pKa du couple $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (9.25 à 25 °C).

De l'acétate de cadmium $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a été parfois utilisé à la place de l'acétate de zinc pour le dosage du soufre réduit. Celui-ci réagit de façon équivalente à l'acétate de zinc en formant du CdS en présence de H_2S , avec CdS qui est bien moins soluble que ZnS, ce qui favorise la réaction de piégeage. Néanmoins, étant donné la toxicité élevée du cadmium, et comme les résultats de dosage à l'acétate de zinc sont similaires à ceux effectués avec de l'acétate de cadmium, l'acétate de zinc a été préférentiellement utilisé dans notre étude.

Séquence d'échantillonnage

Chaque séquence de prélèvement du fluide expérimental suit l'ordre suivant : 1) premier prélèvement et dosage avec du diiode ; 2) deuxième prélèvement et dosage avec du diiode ; 3) prélèvement pour mesure des métaux ; 4) prélèvement et dosage avec de l'acétate de zinc ; 5) injection d'eau MQ pour éviter l'accumulation de soufre par précipitation dans le tube de prélèvement. Cette 5^{ème} étape est toujours réalisée au cours d'une même journée. Le premier prélèvement de la série contient donc bien moins de soufre réduit que le deuxième, car il contient de l'eau qui a été introduite lors de la série précédente. Par conséquent, le premier prélèvement est souvent ignoré et c'est le deuxième qui a été utilisé dans l'interprétation des résultats.

Détermination du pH

Lors des expériences qui utilisent de l'hydrosulfure de sodium NaHS comme fluide soufré expérimental, la mesure du pH de la solution donne une indication importante sur la fraction de H_2S dissous dans le fluide, car ce fluide est saturé en H_2S lors de sa synthèse (cf.

Annexe IV). Cette mesure a été possible dans la première partie de l'expérience m35 dans le cas de la solution de NaHS non encore acidifiée car cette solution a un $\text{pH} > \text{pKa}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) + 1$, ce qui permet de conserver la fraction de H_2S dissoute dans le fluide suffisamment longtemps après prélèvement pour en mesurer le pH. Ce prélèvement est effectué grâce à une seringue en verre Gastight™ pour éviter au maximum cette perte de H_2S (cf. Fig. 2.4).



Fig. 2.4. Prélèvement du fluide expérimental dans la cellule du Coretest® avec une seringue en verre Gastight™.

La mesure de cette fraction de H_2S présente initialement dans le fluide a un impact important sur le pH de la solution, et sur sa concentration de soufre totale car c'est le couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ qui tamponne le pH de cette solution. Afin de pouvoir modéliser correctement le fluide avec le code de calcul HCh (cf. section 2.6.1), il est donc introduit dans le fichier d'input du logiciel une certaine fraction de H_2S dissous qui permet d'obtenir à 25 °C le même pH modélisé que celui mesuré avec le pH-mètre.

2.2.2 Réacteur à trempe

Dans le cas des réacteurs à trempe, la réaction est stoppée en sortant avec une pince le réacteur du four chaud où il était posé verticalement. Celui-ci est alors refroidi très rapidement par trempe en le plongeant dans de l'eau froide jusqu'au filetage du réacteur, pour ne pas risquer une infiltration d'eau à l'intérieur de celui-ci. Le refroidissement de la tête du réacteur se fait en même temps grâce à un flux d'air comprimé pendant 10–15 min. La tête est ensuite dévissée afin de récupérer le fluide contenu à l'intérieur, ainsi que les solides

présents dans la nacelle. Ces derniers sont rincés, séchés et pesés à la microbalance afin de déterminer leur perte de poids. Le fluide est récupéré dans des pots en téflon lavés selon le protocole présenté en Annexe I. Puis la partie du réacteur qui a été en contact avec le fluide est rincée avec de l'eau régale ($2/3 \text{ HCl } 32\% + 1/3 \text{ HNO}_3 \text{ } 69\%$) chauffée à $\sim 60^\circ \text{C}$ afin de récupérer le métal dissous qui a pu rester sur les parois du réacteur. Dans le cas des expériences sur la solubilité de la pyrite, un deuxième rinçage est effectué avec uniquement de l'acide chlorhydrique afin de dissoudre les oxydes de fer qui ont pu se former par l'ajout d'eau régale qui est fortement oxydante en raison de la présence d'acide nitrique et du gaz NO_2 .

La détermination des concentrations en métal dissous se fait dans le cas des réacteurs à trempe selon 2 protocoles complémentaires : l'utilisation du fluide réactionnel pour dosage à l'ICP-OES ou à la flamme (cf sections 2.3.1 et 2.3.4), et la détermination de la perte de poids du solide. Pour le Pt, les résultats ne permettent pas d'avoir un signal différent des blancs expérimentaux au cours des expériences ($\leq 1 \text{ ppm}$) (cf. section 2.3.5). Pour le fer, les résultats obtenus sont tous bien supérieurs à la limite de détection ($\geq 60 \text{ ppb}$) et au blanc expérimental (0.3 ppm) (cf. section 2.3.4).

2.2.3 Utilisation de Au comme standard interne

L'or métal est présent dans toutes nos expériences en Coretest® (matériau de la cellule à parois flexibles), et rajouté exprès dans les expériences en réacteur à trempe ; sa solubilité est mesurée à chaque fois en complément dans nos expériences. Sa spéciation aqueuse est bien connue en milieu soufré ($4 \leq \text{pH} \leq 8$, $150\text{--}450^\circ \text{C}$, $P \leq 2 \text{ kbar}$), avec les complexes majoritaires $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ et $\text{Au}(\text{HS})(\text{S}_3)^-$ (Pokrovski et al., 2009, 2014, 2015), dont les propriétés thermodynamiques permettent de prédire la solubilité de l'or dans ces conditions avec une incertitude inférieure à ± 0.5 unité log. Par conséquent, la concentration totale en or mesurée permet de contrôler le pH et la concentration de H_2S modélisés. Les points expérimentaux qui échappent à ce « post-control » dans nos expériences se situent à pH basique ($\text{pH} > 8$), avec des concentrations de Au mesurées expérimentalement au moins d'un ordre de grandeur supérieures aux prédictions thermodynamiques. Car à ces pH il existe très probablement des complexes d'Au hydroxylés (OH^-) ou mixtes (OH-HS ou HS-S ; cf. section 2.6.4) qui ne sont pas

pris en compte dans les modèles actuels de solubilité (Seward, 1973; Renders et Seward, 1989; Pokrovski et al., 2019).

2.2.4 Synthèse des phases fluides et solides

Phases solides

Les phases les plus stables pour les métaux étudiés dans nos conditions de température, de pression et de composition sont : Au, PdS, MoS₂, FeS₂, PtS ou PtS₂. Pour tous les métaux excepté Pt, il n'y a qu'une phase stable. Pour le platine il y a, en fonction de fO₂ et du pH, 2 phases stables possibles : PtS et PtS₂. Dans nos expériences, on trouve PtS comme phase stable dans le système H₂S/HS⁻, et PtS₂ dans le système H₂S/HS⁻/SO₄²⁻/S₃⁻. Leurs domaines de stabilité sont présentés sur un diagramme de phase fO₂-pH, à température, pression et concentration en soufre fixées (Fig. 2.5). Toutes ces phases d'origine synthétique ou naturelles sont décrites ci-dessous :

PtS et PtS₂ : Dans des travaux antérieurs, le sulfure de platine (PtS) solide a été synthétisé par voie hydrothermale à pH acide à partir d'un mélange de Pt et de S élémentaires (Pan et Wood, 1994; Kokh et al., 2017), par voie sèche dans des tubes de silice à 750 °C (Collins et al., 1979) et 1000 °C (Gammons et Bloom, 1993). Le disulfure de platine (PtS₂) a été synthétisé par voie hydrothermale à pH neutre (Pan et Wood, 1994), en synthèse solide dans des tubes de silice à 800 °C (Dembowski et al., 1993) et 1000 °C (Gammons et Bloom, 1993), et dans un four à 130 °C avec (NH₄)₂PtCl₆ comme réactif dans un flux de H₂S (Passaretti et al., 1981). Dans notre étude, nous avons utilisé les voies de synthèse suivantes :

Voie hydrothermale : PtS et PtS₂ ont été synthétisés, dans un premier temps, par voie hydrothermale. PtS a été synthétisé selon le protocole de Kokh et al. (2017) et utilisé dans l'expérience m35, et comme référence solide en absorption X sur BM16 (cf. Chapitre 3). PtS₂ a été synthétisé à partir de PtS et de soufre élémentaire durant 11 jours à 450 °C, 600 bar selon la réaction :



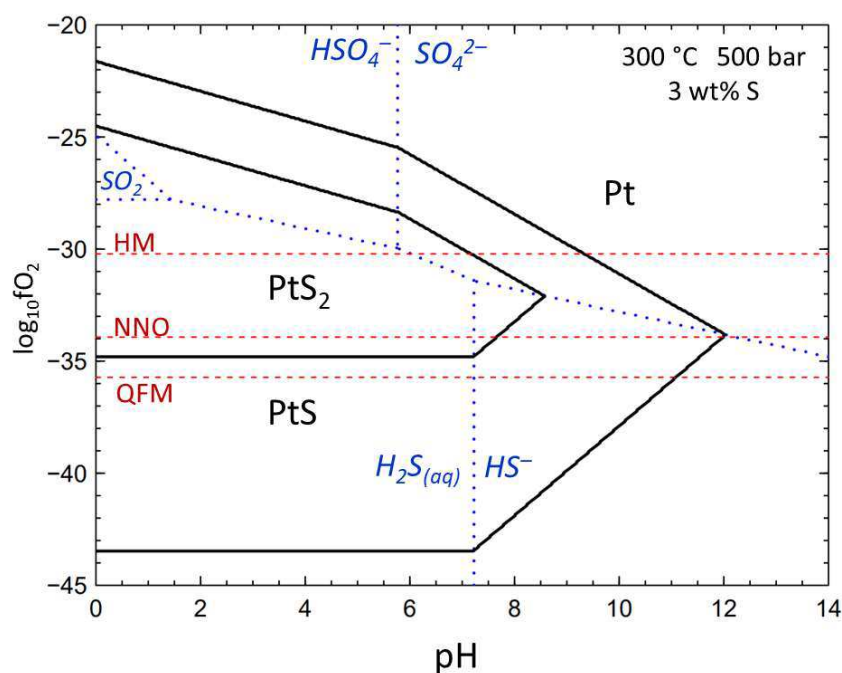


Fig. 2.5. Diagramme de phase dans le système Pt-O-S-H, à 300 °C, 500 bar, et 3 wt% S dissout, avec Pt, PtS et PtS₂. Les tampons minéraux conventionnels de fO₂ sont représentés par des traits pointillés horizontaux (HM : Hématite-Magnétite ; NNO : Nickel-Nickel Oxide ; QFM : Quartz-Fayalite-Magnétite).

La réaction (2. 7) a cependant été incomplète, car les grains de solide obtenus contiennent un cœur de PtS (Fig. 2.6). En effet, la durée de synthèse n'était sûrement pas suffisante pour aboutir à du PtS₂ pur, même si thermodynamiquement, dans ces conditions de pH et de température, le PtS₂ était prédit comme la phase stable. Néanmoins la faible épaisseur (~1 µm) de la couronne de PtS₂, qui apparaît particulièrement poreuse, indique que la phase PtS pouvait toujours être en contact avec le fluide et contrôlait donc la solubilité dans l'expérience m34.

Voie solide : dans un deuxième temps, les mêmes solides ont été synthétisés par voie sèche dans des tubes en silice fondue scellés sous atmosphère d'Ar, et placés dans un four horizontal à 750 °C pendant 10 jours (cf. Fig. 2.7). Le PtS a été obtenu par le recuit d'un mélange légèrement non stœchiométrique de poudres de platine et de soufre avec un rapport molaire Pt/S de 1.0 à 1.1 (pour compenser la perte partielle de soufre en phase vapeur ; Rau et al., 1973). Le disulfure de platine PtS₂ a été synthétisé par la même méthode, avec un rapport molaire Pt/S de 1.0:2.3. Après l'expérience, le tube a été refroidi à température ambiante à

une vitesse de 100 °C/h en le maintenant dans le four éteint. Les images MEB obtenues avec un Tescan Vega 4 en mode électron secondaires montrent la formation de petits cristaux (2–10 µm; Fig. 2.7). Les diffractogrammes des deux solides montrent une bonne cristallinité.

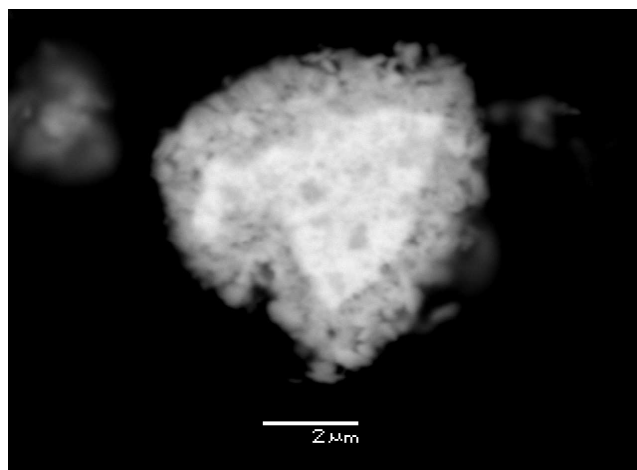


Fig. 2.6. Image au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés sur une coupe transversale d'un grain poli de PtS₂ synthétisé à partir de PtS en réaction hydrothermale. Les analyses MEB-EDS dans le cœur du grain (gris clair) et dans la couronne (gris foncé) ont donné respectivement les phases PtS et PtS₂.

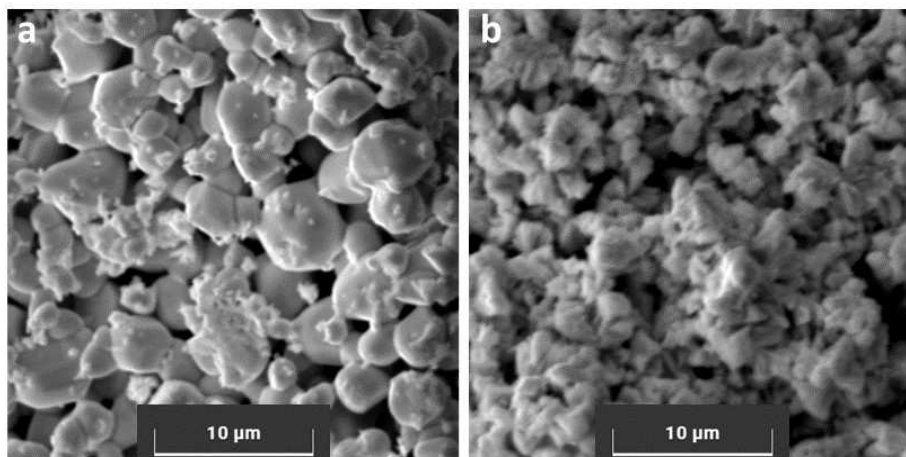


Fig. 2.7. Images au microscope électronique à balayage en électrons secondaires de PtS (a) et PtS₂ (b) synthétisés par voie sèche. Les grains de PtS cristallisés ont une forme tétraédrique. Les grains de PtS₂ sont plus petits, sous forme de feuillets sans géométrie définie.

Pt métal : Lors de l'expérience m33, PA1 et les expériences d'absorption X sur les fluides, nous avons utilisé du Pt métal comme phase solide. Lorsque le métal est en contact avec la solution soufrée, celui-ci va se sulfuriser très rapidement en surface pour former du PtS (Pokrovski et al., 2021). Dans le cas des expériences d'absorption X, l'utilisation de feuilles de Pt métal était nécessaire, car l'utilisation de poudres de PtS ou PtS₂, même comprimées, faisait que des grains se mettaient en suspension et le signal observé était celui de la poudre au lieu d'être celui du Pt dissous. Les feuilles de Pt métal utilisées ont précédemment subi un lavage à chaud pendant environ 1 heure avec une solution acide (5 wt% HCl + 5 wt% HNO₃) afin d'augmenter sa surface spécifique et sa réactivité, et permettre ainsi une meilleure conversion en PtS.

PdS : Ce solide, utilisé dans nos expériences m33, m34 et m35, est le même que celui utilisé dans l'étude de Bazarkina et al. (2014). Il a été synthétisé par voie hydrothermale en faisant réagir des poudres de soufre et de palladium élémentaires (>99.9% pureté) dans des tubes de silice sous vide à 600 °C, selon le protocole de Tagirov et Baranova (2009). Le solide ainsi obtenu se présente sous la forme de grains de taille caractéristique entre 0.5 et 1 mm. Sa pureté a été vérifiée par MEB-EDS.

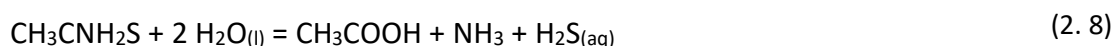
MoS₂ : Ce solide utilisé dans nos expériences m33, m34 et m35 est une phase minérale naturelle de molybdénite. Une analyse de cette molybdénite naturelle a été effectuée sur une microsonde électronique CAMECA SXFive afin de déterminer une potentielle présence de rhénium Re, qui peut se trouver en concentration importante dans la molybdénite naturelle (Voudouris et al., 2013). Néanmoins les concentrations de Re mesurées se trouvent en-dessous de la limite de détection de 0.01 wt% de l'appareil, avec pour conditions analytiques 15 keV et 100 nA. Les très faibles concentrations de Re ne permettent donc pas de pouvoir étudier la solubilité de ce métal dans nos expériences.

FeS₂ : ce solide utilisé dans les séries d'expériences PA2 et PA3 sur la solubilité de la pyrite est une phase naturelle dont la pureté a été caractérisée par analyse MEB-EDS (>95 %). Cette pyrite est originaire du district El Callao au Venezuela (Velásquez et al., 2014).

Solutions aqueuses

Les phases fluides utilisées dans nos expériences sont des solutions aqueuses d'hydrogénosulfure de sodium NaHS, de thiosulfate de potassium K₂S₂O₃, de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ et de thioacétamide C₂H₅NS. L'hydrogénosulfure de sodium a été utilisé dans

les expériences m34, m35, PA1 et PA3 et en absorption X. Il a été synthétisé selon le protocole présenté en Annexe IV à partir d'H₂S gazeux et d'une solution aqueuse de NaOH. La solution de NaHS diluée utilisée lors des expériences XAS a été préparée à partir de NaHS à 2 M diluée avec de l'eau préalablement dégazée. Les solutions de K₂S₂O₃ ou de Na₂S₂O₃ utilisées dans les expériences m33, PA2, PA3 et en absorption X, ont été préparées à partir de K₂S₂O₃ ou de Na₂S₂O₃ solides respectivement, dissous dans de l'eau Mili-Q. Ces composés se dissocient au-dessus de 150 °C en sulfure et sulfate (Pokrovski et al., 2009, 2015) (cf. section suivante). La solution de thioacétamide 2 M utilisée dans les expériences d'absorption X est obtenue en dissolvant de la thioacétamide solide (Aldrich, ≥99.0%) à chaud (~50 °C) avec de l'eau MQ. La thioacétamide se décompose à des températures supérieures à 150 °C en H₂S, acétate et ammoniacque en générant une solution similaire à celle de NaHS en soufre réduit (Pokrovski et al., 2008; Filimonova et al., 2021) selon la réaction :



En milieu acide une solution de thioacétamide se décompose à température ambiante en un temps d'environ 1 heure en dégazant du H₂S. Les solutions acides de thioacétamide ont donc été préparées avec une attention particulière. Le mélange entre l'acide et la solution saturée en thioacétamide a été rapidement mis sous pression (~500 bar) afin de garder le H₂S dissous en solution. A des températures supérieures à 300 °C, l'acide acétique commence à se dissocier en CO₂ et CH₄ (Li et al., 2017), mais la cinétique de ces réactions est trop lente comparée à la durée de nos expériences en synchrotron.

Les solutions aqueuses injectées dans le réacteur lors des expériences en réacteurs à cellule flexible ont été préparées par ajout d'acide chlorhydrique HCl 37 wt%, de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ 30 wt%, ou bien de NaOH solide, et mises à buller pendant environ 2 heures sous argon avant injection.

2.2.5 Contrôle du redox

A haute température, l'ion thiosulfate se décompose en sulfure d'hydrogène H₂S et en sulfate SO₄²⁻ selon la réaction :



Dans le cas des expériences avec l'ion thiosulfate comme réactif initial, sa décomposition garantit donc un équilibre redox grâce à la coexistence des ions sulfates (degré d'oxydation du soufre +VI) et sulfures (degré d'oxydation du soufre –II). Cet équilibre tamponne la fugacité d'oxygène f_{O_2} de tout le système selon la réaction :



Dans le cas des expériences avec NaHS comme solution initiale, la fugacité d'oxygène est très sensible à la présence potentielle d'un oxydant en solution. Nous avons utilisé pour l'expérience m35 un tamponnage redox par des sulfures de fer : la pyrite FeS_2 et la troilite FeS . La troilite est un analogue de la pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ avec $x=0$. Les deux phases utilisées sont d'origine commerciale (Aldrich). L'équilibre entre ces 2 phases permet une fugacité d'oxygène suffisamment basse pour éviter la formation d'ions sulfates en solution selon la réaction :

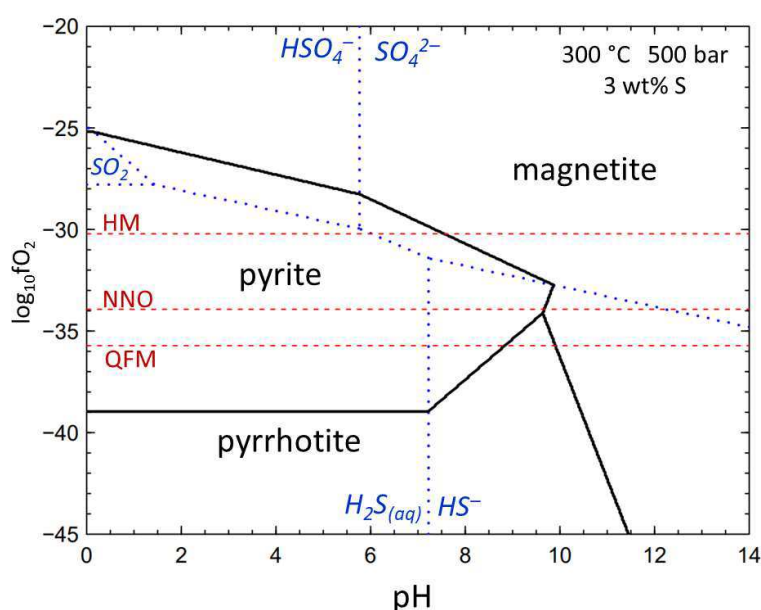


Fig. 2.8. Diagramme de phase dans le système Fe-O-S-H à 300 °C, 500 bar et 3 wt% S total dissous, avec la pyrrhotite (FeS), la pyrite (FeS_2), et la magnétite (Fe_3O_4). Le tampon minéral pyrite-pyrrhotite garantit la coexistence des 2 phases minérales, avec $f_{O_2} \sim -39$ pour $pH \leq 7$. Les tampons minéraux conventionnels de f_{O_2} sont représentés par des traits pointillés horizontaux (HM : Hématite-Magnétite ; NNO : Nickel-Nickel Oxide ; QFM : Quartz-Fayalite-Magnétite).

2.2.6 *Blancs expérimentaux*

Une attention particulière a été accordée aux blancs expérimentaux compte tenu de la faible solubilité de Pt. Les blancs expérimentaux correspondent à un échantillon semblable à un échantillon expérimental à l'exception qu'il n'a pas été mis en contact avec les phases métalliques solides. Le traitement chimique est donc équivalent à celui d'une solution prélevée durant l'expérience, avec le fluide qui a subi les mêmes protocoles de prélèvement, traitement chimique (cf. Annexe I) et dosage. Pour les expériences en réacteur à cellule flexible, il n'a pas été effectué d'expérience à haute température contenant un blanc de réaction étant donné la lourdeur expérimentale de la mise en place du montage. Pour les expériences en réacteur à trempe, les réacteurs ont été lavés de façon équivalente (une demi-journée avec un mélange $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ à 5 wt% à 300 °C), et peuvent donc être considérés comme équivalents en propreté l'un par rapport à l'autre, ayant des fonds de concentrations de métaux similaires.

2.3 *Méthodes analytiques*

2.3.1 *Spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES)*

La spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma inductif ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) est une méthode de dosage multi-élémentaire pour solutions aqueuses. Elle a été utilisée dans cette étude pour doser Au, Pt, Pd, Mo, Fe, K, Na, et S. Le principe de la méthode repose sur l'ionisation des éléments présents en solution avec une torche à plasma d'argon (6000–8000 °C), après une nébulisation de la solution. Les éléments émettent, lors de leur désexcitation, un rayonnement lumineux caractéristique dans la gamme de longueur d'onde du spectre UV/visible. L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est un Ultima 2 (Horiba Jobin Yvon®) qui possède la largeur spectrale 160–800 nm. Chaque élément est caractérisé par des raies lumineuses d'émission particulières à une énergie donnée. L'intensité de ces raies permet de remonter à la concentration de l'élément dans le fluide en les comparant à des standards. La calibration avec au moins 3 standards est nécessaire car l'intensité n'est pas parfaitement linéaire en fonction de la concentration, avec une concentration typique des standards entre 50 et 5000 ppb pour les métaux analysés (Pt, Pd, Mo, Fe), et entre 10 et 100 ppm pour les espèces majeures (Na, K, S). Chaque élément

possède des limites de détection et de quantification différentes. Il est aussi important de vérifier que les raies lumineuses sont bien distinctes en fonction des éléments présents en solution, pour ne pas avoir une estimation faussée de la concentration des métaux en solution à cause du chevauchement de plusieurs raies (Tableau 2.1). La matrice du fluide à analyser doit être gardée constante pour le dosage des métaux, car elle absorbe une partie de l'émission lumineuse émise par les éléments analysés. Les standards sont donc préparés avec la même matrice que les échantillons, à savoir une solution aqueuse acide à 0.5 wt% HCl et 1.5 wt% HNO₃. La présence des ions chlorures de l'acide HCl permet d'éviter la précipitation des métaux sur la paroi des tubes de dosage en conservant les métaux sous forme soluble de complexes chlorurés (pour Au, PGE), contrairement à la matrice habituellement utilisée uniquement composée d'acide nitrique. L'optimisation du nombre de blancs de matrice analysés en fin de série d'analyse est présentée en Annexe V. Le calcul de concentration des échantillons en fonction du signal des standards, des blancs expérimentaux et des blancs matrice est détaillée en Annexe VI.

Les avantages de cette technique sont : i) la haute précision des mesures dans une large gamme de concentration (10 ppb–10 ppm) ; ii) la possibilité d'une analyse multi-élémentaire. Les inconvénients sont : i) la grande quantité de solution nécessaire pour une analyse (~5 mL) ; ii) les limites de détection plus hautes que celles de l'ICP-MS (voir 2.3.3).

Tableau 2.1. Éléments analysés à l'ICP-OES, avec les longueurs d'onde d'émission utilisées, ainsi que les limites de détection (LDD) et limites de quantification (LDQ) des mesures effectuées.

Élément	Raie, nm	LDD, ppb	LDQ, ppb	Blancs analytiques, ppb	Gamme de concentrations analysée ppb
Au	267.595	2	10	5–7	100–10,000
Pt	214.423	1	4	4–10	10–1000
Pd	340.458	1	8	1–10	10–1000
Mo	284.823	1	8	bql	10–1000
Fe	259.940	1	7	7–17	10–10,000
K	766.490	40	300	–	20,000–100,000
Na	589.592	50	400	–	5000–20,000
S	181.978	30	200	–	5000–50,000

‘–’ - non mesuré ; bql - en dessous de la limite de quantification.

2.3.2 Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

La méthode analytique par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) permet une analyse rapide et multi-élémentaire dans une solution aqueuse, à des limites de détection très basses. Elle a été utilisée dans cette étude pour doser Au, Pt, Pd, Mo, et Fe. Les concentrations en métaux déterminées avec cette technique d'analyse vont du ppt (pg.kg^{-1}) à la centaine de ppb (ng.g^{-1}). La sensibilité de l'appareil pour ces éléments dépend notamment de la contamination éventuelle de l'appareil lors d'analyses précédentes. Ainsi dans le cas de métaux rarement analysés comme Pt et Pd la sensibilité est particulièrement bonne et peut descendre jusqu'au ppt, alors que pour Fe elle est moins bonne (~ 60 ppt).

Le principe de fonctionnement de la méthode repose, comme pour l'ICP-OES (cf. section précédente), sur l'ionisation des éléments présents en solution avec une torche à plasma d'argon, après une nébulisation de la solution. Ces éléments deviennent ainsi chargés et vont pouvoir être séparés magnétiquement les uns par rapport aux autres selon leur rapport masse/charge (m/z) par un champ magnétique créé par un aimant quadripolaire le long d'une trajectoire hyperbolique. Ainsi la zone d'impact de l'ion chargé sur le collecteur ne se fera pas au même endroit en fonction de ce rapport, ce qui peut permettre de séparer 2 isotopes stables d'un même élément. La concentration en l'élément est alors directement proportionnelle au nombre de coups enregistrés par le détecteur photoélectrique. Ce nombre de coups est comparé avec le nombre de coups observé avec une solution standard, sans besoin d'un grand nombre de solutions d'étalonnage, car la réponse est linéaire entre nombre de coups et concentration. Une limitation possible de cette technique pourrait venir d'interférences isobariques entre les isotopes des éléments que l'on veut analyser et d'éventuelles espèces polyatomiques possédant la même masse (Tableau 2.2). Pour les échantillons dont la concentration est proche de la limite de détection, la constance des ratios isotopiques pour un même élément ($^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$; $^{104}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$) permet de s'assurer de l'absence de ces interférences spectrales.

Le type de spectromètre utilisé lors de nos analyses au GET est un ELEMENT XR (*eXtended Range*) de la marque Thermoscientific. Il a la spécificité d'être un ICP-MS de haute résolution car il possède un système de double focalisation avec la combinaison à la fois d'un

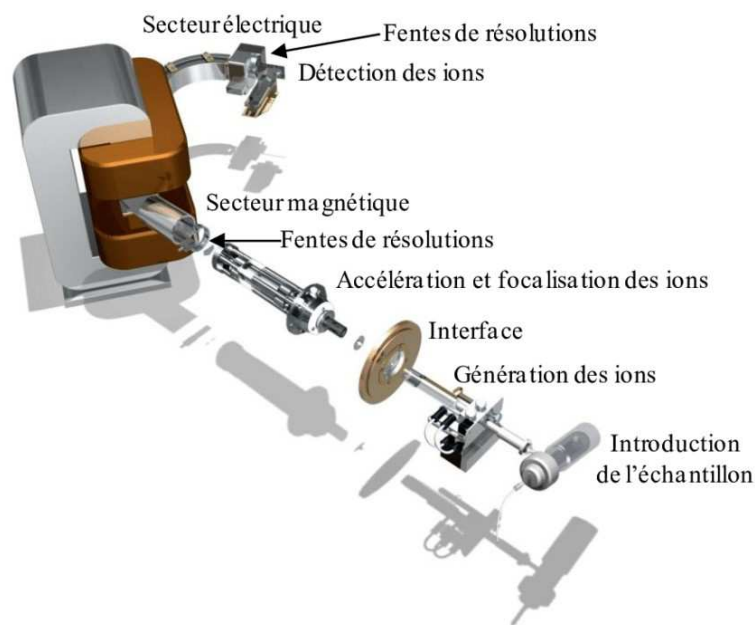


Fig. 2.9. Schéma d'un ICP-MS du type ELEMENT XR présentant à la fois un secteur magnétique et électrostatique. D'après Quemet (2012).

secteur magnétique et d'un secteur électrostatique permettant de corriger la non-homogénéité en énergie (Fig. 2.9). Ce type de spectromètre présente une meilleure précision, mais ne tolère qu'une très faible concentration de matrice en résidu sec (< 100 ppm). Il faut donc quantifier l'intérêt du gain en précision par rapport aux dilutions supplémentaire qu'il faut appliquer aux échantillons à analyser, en particulier par rapport à la concentration de soufre qui ne peut pas dépasser 10 ppm, car le soufre a tendance à « coller » sur les cônes d'injection du spectromètre. La matrice utilisée est une solution aqueuse acidifiée d'acide nitrique (HNO_3 , 2 wt%), sans acide chlorhydrique HCl , car la présence d'ions chlorure en trop grande quantité entraînerait un bruitage du signal. Les solutions à analyser sont ainsi préparées au plus tôt 1 jour avant l'analyse, car l'absence d' HCl dans la matrice pourrait entraîner la précipitation des métaux, et donc un risque de sous-dosage. Lors de cette étude, il n'est pas utilisé de standard interne, car une étude similaire sur la concentration de ces éléments effectuée dans le cadre du travail de Kokh (2016) avait montré que leur utilisation n'entraînait pas de gain, car il n'y avait pas de dérive particulière de signal dans le temps dans une série d'échantillons. La méthode de calcul de concentration des échantillons en fonction du signal des standards, des blancs expérimentaux et des blancs matrice est détaillée en Annexe VI.

Les avantages de cette technique sont : i) analyse multi-élémentaire ; ii) faible quantité de solution initiale nécessaire (< 2 mL) ; iii) rapidité des analyses lorsqu'il y a peu d'éléments à analyser (5 min pour l'analyse de 5 éléments au sein d'un échantillon). Les inconvénients sont : i) l'impossibilité d'avoir du soufre ($S_{\text{tot}} < 5$ ppm) omniprésent dans nos expériences ; ii) le résidu à sec total doit être < 100 ppm ; iii) la matrice ne peut pas contenir d'ions chlorures.

Tableau 2.2. Eléments analysés à l'ICP-MS, avec les longueurs d'onde d'émission utilisées de ces éléments, ainsi que les limites de détection (LDD), les limites de quantification (LDQ) des mesures effectuées pour chaque élément et les interférences isobariques potentielles.

Elément	Isotopes dosés	LDD, ppt	LDQ, ppt	Interférences isobariques possibles ^a
Au	197	300	2000	
Pt	194	1	10	
	195	2	10	
Pd	104	3	20	
	106	1	7	
Mo	95	2	20	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$
Fe	56	50	400	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$
	57	60	400	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$

^a Les interférences isobariques prises sont celles possibles avec les éléments présents en solution, ainsi qu'avec l'argon utilisé pour le plasma d'ionisation.

La concentration dans les blancs expérimentaux est en-dessous de la LDD pour tous les éléments.

2.3.3 ICP-OES vs. ICP-MS

Une comparaison entre le dosage fait à l'ICP-MS et celui fait à l'ICP-OES a été effectuée afin de vérifier le gain obtenu par l'utilisation de l'ICP-MS. Nous avons constaté que dans le cas du palladium, du platine et du molybdène, ce gain est d'environ un facteur 1000 (f_{gain}) pour la limite de quantification (Fig. 2.10). Néanmoins, ce gain est atténué par un facteur d'environ 100 par la nécessité de diluer fortement la solution pour ne pas dépasser une concentration de 5 ppm supportée par la machine, ce qui revient à un gain net d'un facteur 10.

Outre la caractérisation des limites de détection/quantification, les dosages pour Pt, Pd, et Mo effectués sur des échantillons similaires avec les 2 techniques d'analyse donnent un bon accord. En revanche, un surdosage systématique de ~40% est observé à l'ICP-MS pour Au (Fig. 2.11). Le surdosage de Au par ICP-MS avait déjà pu être observé lors du travail effectué par Kokh (2016), car Au a tendance à moins bien se rincer au cours des analyses et donc à

s'accumuler d'un échantillon à l'autre. Le dosage de Au est donc à privilégier sur l'ICP-OES ou bien la spectrométrie d'absorption atomique à la flamme (F-AAS ; cf. section suivante) si les concentrations sont suffisantes.

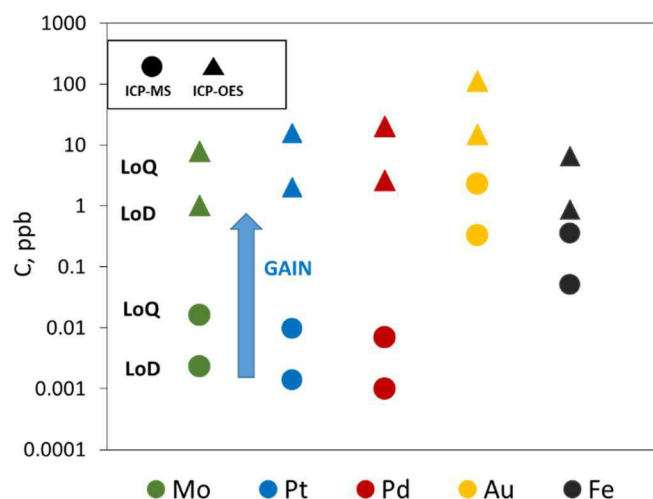


Fig. 2.10. Comparaison des limites de détection et de quantification pour les différents métaux dosés par ICP-MS et ICP-OES. Pour Pd, Pt et Mo, l'analyse à l'ICP-MS offre un gain de 100 à 1000. LoD - limite de détection ; LoQ - limite de quantification.

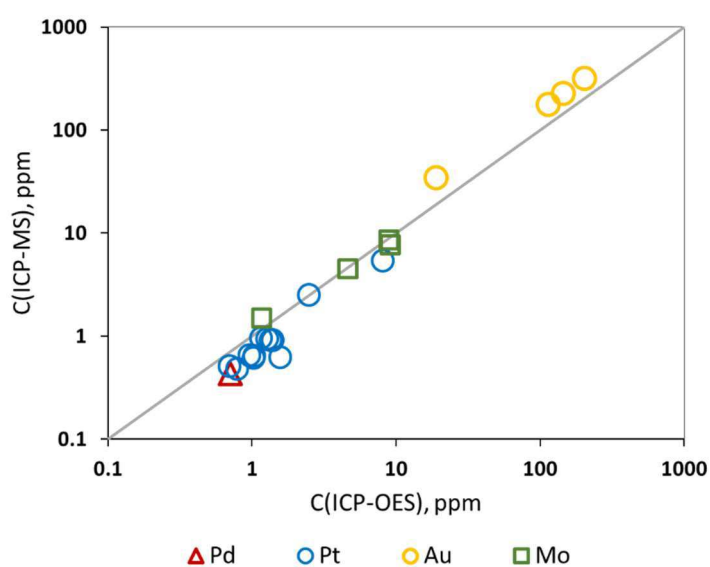


Fig. 2.11. Comparaison des concentrations dosées pour des mêmes échantillons par ICP-OES et ICP-MS. Pour Pd, Pt, et Mo les concentrations sont similaires. Pour Au on observe un surdosage d'environ 40% à l'ICP-MS comparé à l'ICP-OES.

2.3.4 Spectrométrie d'absorption atomique à la flamme (F-AAS)

La spectrométrie d'absorption atomique à la flamme F-AAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*), en absorption ou en émission, est une méthode d'analyse mono-élémentaire pour des solutions aqueuses. Un nébuliseur va dans un premier temps prélever le fluide et le projeter en fines gouttelettes qui vont être atomisées dans une flamme acétylène+air (~2500 °C). Dans le cas de la spectroscopie d'émission atomique, l'élément va passer dans un état excité et émettre, en se désexcitant, un rayonnement dont l'intensité va être mesurée par l'appareil à une longueur d'onde précise. Dans le cas de la spectrométrie d'absorption atomique, une lampe émet un rayonnement à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à analyser, et le faisceau lumineux du rayonnement va être divisé en 2 parties : l'une va passer par la flamme (intensité de sortie I), et l'autre va aller directement sur le détecteur (intensité de sortie I_0). L'élément atomisé va absorber une partie de ce rayonnement incident et, selon la loi de Beer-Lambert (Beer, 1852), il est possible de remonter à la concentration C de l'élément dosé selon l'expression suivante :

$$A_\lambda = -\log(I/I_0) = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (2. 12)$$

où ε_λ est le coefficient d'extinction molaire, l est la longueur du trajet optique, et C est la concentration volumique en l'élément dosé. La concentration de l'élément va être déduite en fonction de l'intensité mesurée à l'aide d'une calibration à plusieurs étalons, la réponse de l'appareil n'étant pas linéaire. Cette technique a été utilisée dans notre étude pour doser les éléments Au, Fe, et Na, avec un spectromètre AAnalyst 400 (Perkin Elmer®). Lors des différents dosages le débit du gaz air/acétylène est de 3 L.min⁻¹ pour l'acétylène et de 10 L.min⁻¹ pour l'air, et le temps d'intégration est de 3 fois 5 secondes. La largeur l et la hauteur h de la fente du monochromateur utilisées pour sélectionner la longueur d'onde est optimisée pour chaque élément. Le platine et le palladium ne sont pas dosés avec cette technique à cause de leur trop faible concentration par rapport à la limite de quantification de l'ordre de la centaine de ppb pour les éléments (Tableau 2.3).

Les avantages de cette technique sont : i) rapidité et facilité à mettre en place ; ii) faible coût ; iii) possibilité d'avoir de fortes concentrations salines (jusqu'à 1 M). Les inconvénients sont : i) limite de détection élevée comparé à d'autres techniques ; ii) analyse mono-élémentaire ; iii) importante volume d'échantillons par analyse (~4 mL).

Tableau 2.3. Eléments analysés à l’ICP-OES, avec les longueurs d’onde d’émission utilisées pour ces éléments, ainsi que les limites de détection (LDD) et limite de quantification (LDQ) des mesures effectuées.

Elément	Mode	Longueur d’onde, nm	LDD, ppb	LDQ, ppb	Gammes de concentrations typique, ppb
Au	Ab	242.80	50	400	500–5000
Fe	Ab	248.33	60	500	500–5000
K	Em	766.49	60	200	500–5000
Na	Em	589.00	60	200	500–5000

Ab - absorption ; Em - émission.

2.3.5 Spectroscopie d'absorption atomique au four graphite (GF-AAS)

La méthode de spectroscopie d'absorption atomique du four graphite GF-AAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption*) est une technique de dosage mono-élémentaire basée sur l’absorption atomique d’éléments métalliques portés à haute température sous forme d’une goutte d’échantillon vaporisée dans un four en graphite à ~1300 °C. L’élément que l’on veut analyser va alors être atomisé sous l’effet de la température, et va absorber de la lumière émise par une lampe correspondant à l’énergie des transitions électroniques de l’élément. Ainsi la concentration élémentaire est proportionnelle à l’absorption mesurée. Néanmoins, la principale difficulté de cette méthode est sa forte variabilité en fonction des éléments du fait de leur taux d’atomisation très différent. L’or par exemple s’analyse avec une précision de l’ordre du ppb alors que pour le platine elle est de ~90 ppb pour nos mesures. Les effets de matrice peuvent avoir un rôle important pour l’analyse par cette méthode car cela peut influencer l’atomisation. Pour certains éléments, des modificateurs de matrice sont ajoutés à la solution à analyser afin de favoriser la volatilité de certains sels présents en solution.

Cette méthode a été utilisée dans notre étude pour essayer de doser le platine selon une routine simple à partir d’échantillons provenant d’expérience en réacteur à trempe (expérience PA1). Pour nos analyses, le modificateur de matrice nitrate d’ammonium NH_4NO_3 a été ajouté afin de favoriser la volatilité du NaCl fortement concentré dans nos solutions pour permettre la réaction :



En effet NH_4Cl est plus volatil que NaCl , et NaNO_3 au lieu de NaCl réduit le bruit du signal d'absorption.

Pour l'expérience PA1 avec le dosage du platine contenu dans des solutions de NaHS (1 m), les concentrations mesurées se sont avérées trop faibles, comparables à celles observées pour les blancs expérimentaux (~500 ppb). De plus, les échantillons étant fortement chargés en sel, les résultats se sont avérés peu reproductibles avec des analyses parfois aberrantes, et ils ont entraîné une usure rapide des cuves en graphite. Il est supposé que c'est la présence des ions sodium et sulfate en grande quantité qui est à l'origine de ces mesures erronées et de cette usure, en raison de la formation d'un dépôt de Na_2SO_4 dans la cuve. Ces analyses de l'expérience PA1 n'ont donc pas abouti à la détermination de concentrations utilisables dans le cadre de ce travail de thèse.

2.3.6 Chromatographie à haute performance en phase liquide (HPLC)

La chromatographie en phase liquide haute performance par colonne inverse HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) permet de mesurer les concentrations de diverses espèces anioniques en solution, qui sont les ions chlorures Cl^- et les ions sulfates SO_4^{2-} . La machine utilisée est une Dionex ICS 2000 constituée d'une colonne échangeuse d'anion Dionex Ion PacAS18. Le matériau de la colonne est constitué d'un alcool à longue chaîne hydrocarbonée qui va retenir plus ou moins longtemps des espèces anioniques (solutés), tandis qu'un éluant va circuler à travers la colonne. Les solutés se répartissent alors en sortie du système chromatographique suivant leur affinité entre l'éluant et la colonne. L'éluant utilisé est une solution de KOH (30 mmol.L^{-1}), à un débit de 1 mL.min^{-1} .

Dans notre étude deux types de solutions différentes sont dosés pour connaître la concentration en ion chlorure en solution : les solutions issues des prélèvements pour le dosage des métaux avec ajout de H_2O_2 (solutions A) et les solutions issues du dosage en ions réduits par l'acétate de zinc (solutions B). Le dosage des ions sulfates dans le cas des solutions A donne accès à la concentration en soufre total dans le milieu réactionnel, et dans le cas des solutions B à la concentration en ions sulfates. Les résultats des dosages du soufre total donnent un écart <10% par rapport au dosage par ICP-OES, ce qui permet d'utiliser cette méthode (moins chère et plus rapide) comme alternative de l'ICP-OES. Les valeurs de concentrations des ions chlorures obtenues dans les solutions A sont choisies

préférentiellement à celles obtenues par les solutions B, car dans ces dernières la présence des ions acétates gêne la détermination de l'aire des pics de Cl^- à faible concentration (Tableau 2.4).

Tableau 2.4. Anions analysés par HPLC, leurs temps de rétention et les limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ).

Ion	Temps de rétention, min	LDD, ppm	LDQ, ppm	Blancs expérimentaux, ppm
Cl^-	4.78±0.01	0.1	0.3	bdl
SO_4^{2-}	7.1±0.1	0.1	0.3	bdl

bdl - en dessous de la limite de détection.

2.3.7 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (*Raman Spectroscopy*) est une méthode d'analyse spectroscopique qui utilise les propriétés de diffusion inélastique de la lumière. Cette propriété donne la probabilité qu'environ un photon sur 10^7 diffusés par la molécule dans l'échantillon va avoir, au cours de cette diffusion, une modification de sa fréquence sous deux formes (Fig. 2.12) : i) la diffusion de Stokes, où la fréquence du photon va diminuer ($\nu_0 - \nu_v$) et donc son énergie va diminuer ; ii) la diffusion anti-Stokes (plus rare que la première), où la fréquence du photon va augmenter ($\nu_0 + \nu_v$) et donc son énergie va augmenter. Dans le cas d'une diffusion de Stokes, cette différence d'énergie va permettre une excitation de la molécule où cette diffusion inélastique a lieu. Ainsi la molécule va atteindre un niveau énergétique plus élevé avant de redescendre à son état énergétique fondamental en émettant un photon en raison de cette désexcitation. Et ce photon va admettre des longueurs d'onde particulières en fonction des données vibrationnelles de la molécule (rotation, flexion des liaisons). Contrairement à l'absorption infrarouge, où il y a un phénomène d'absorption s'il y a variation du moment magnétique de la molécule, il y a émission Raman s'il y a variation de la polarisabilité de celle-ci (c'est-à-dire si la molécule a une capacité à se polariser lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique extérieur). La spectroscopie Raman utilise des sources laser comme source de lumière, et dans le cas de notre étude c'est un laser vert (514.5 nm).

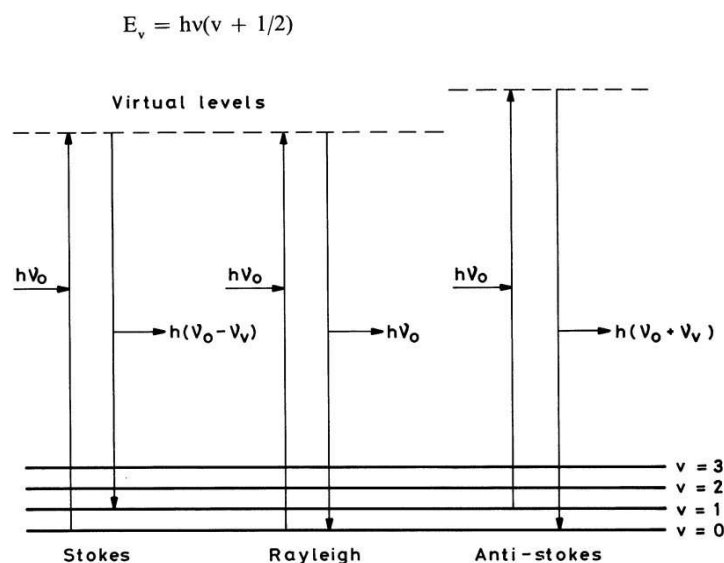


Fig. 2.12. Illustration de la diffusion (Raman) de Stokes et de la diffusion anti-Stokes. C'est cette différence d'énergie représentée par ν_v par rapport à la diffusion élastique de Rayleigh qui est à l'origine de la spectroscopie Raman. D'après Graves et Gardiner (1989).

Le montage expérimental est présenté sur la Fig. 2.13. Les cellules Raman contenant les solutions sont en saphir (Al_2O_3) ou silice fondue, afin d'être transparentes à la lumière visible. A température ambiante ce sont des cuves rectangulaires de 1 cm de largeur. Pour des températures plus élevées, l'autoclave de la ligne FAME a été utilisé (Testemale et al., 2005), qui possède des fenêtres en saphir ou silice transparentes à la lumière visible pour l'analyse du fluide in situ, avec une cellule à pistons en saphir.

Les fréquences Raman pour les ions polysulfures S_n^{2-} ($2 \leq n \leq 8$) ($390\text{--}510\text{ cm}^{-1}$) et l'ion radicalaire S_3^- ($\sim 535\text{ cm}^{-1}$) sont caractéristiques et bien distinctes (Trofimov et al., 2009; Steudel et Chivers, 2019), ce qui rend cette spectroscopie particulièrement adaptée afin d'étudier leur présence dans nos solutions, et en particulier dans celle de NaHS qui ne sont pas censés contenir ces espèces. Cette solution est censée être uniquement composée de sulfure ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$). Il est ainsi observé une absence de polysulfures dans des solutions de NaHS fraîchement synthétisées (selon le protocole présenté en Annexe III), à l'inverse de celles laissées sous air et vieilles d'environ 1 an (Fig. 2.14). Néanmoins lorsque la solution est exposée à l'air elle commence rapidement à s'oxyder, et il y a apparition de polysulfures S_n^{2-} ($2 \leq n \leq 8$) à température ambiante et du radical S_3^- à haute température et haute pression. La



Fig. 2.13. A gauche, le laser Raman vert (514.5 nm) dont le faisceau traverse l'échantillon contenu dans une cuve en silice fondue. A droite, le réacteur hydrothermal permet de monter à haute pression et température pour une analyse *in situ* du fluide.

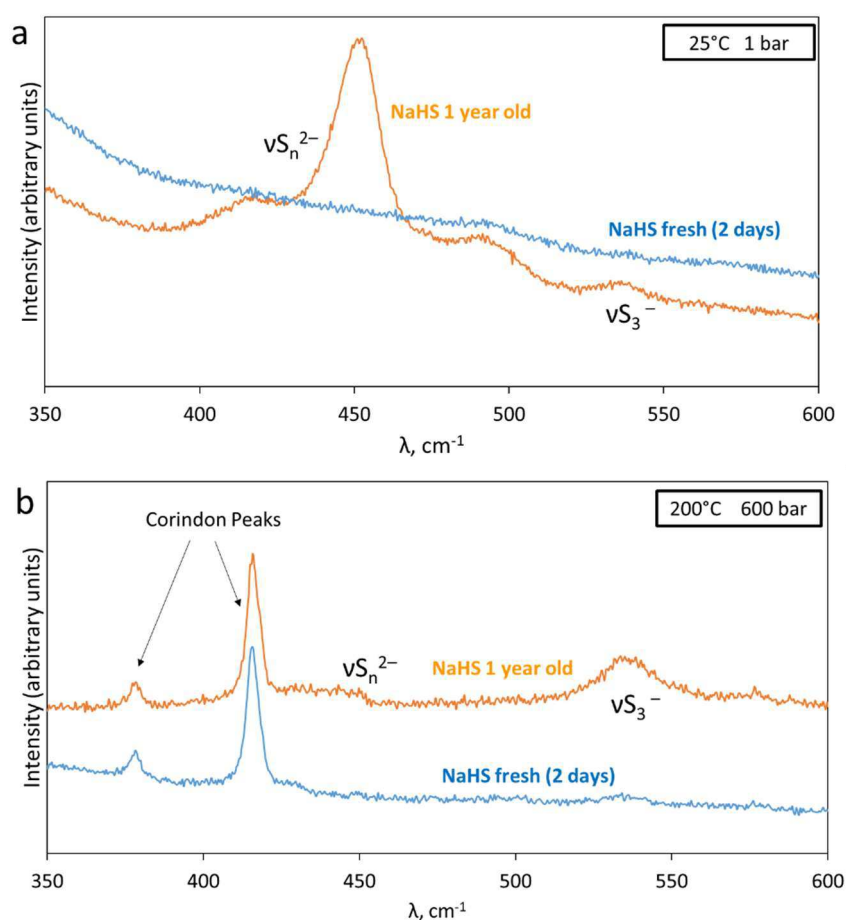


Fig. 2.14. **(a)** Signal Raman (longueur d'onde excitatrice 514.5 nm) sur une solution de NaHS fraîchement synthétisée (courbe bleue), comparé à une solution laissée pendant 1 an (courbe orange), à 25 °C et 1 bar. Le pic caractéristique des polysulfures est bien présent dans la solution vieille de 1 an (390–510 cm^{-1}), alors qu'il est absent dans la solution récente. **(b)** Signal Raman (514.5 nm) sur une solution de NaHS fraîchement synthétisée (courbe bleue), comparé à une solution laissée pendant 1 an (courbe orange), à 200 °C et 600 bar. Le pic caractéristique de l'ion S_3^- est visible sur la vieille solution ($\sim 535 \text{ cm}^{-1}$), mais absent sur celle fraîchement synthétisée.

réponse des ions S_3^- est particulièrement importante pour ce type de laser, et à haute température son signal apparaît clairement pour la solution de NaHS oxydée riche en polysulfure à température ambiante (Fig. 2.14). Du point de vue expérimental, la solution de NaHS étant basique (pH~8), il faut éviter de placer à des températures trop basiques (>8) en raison de la dissolution du corindon (Al_2O_3) de la cellule à haute température à ces pH, en raison de la présence de complexes hydroxylés d'aluminium $Al^{III}(OH)_4^-$, ce qui peut avoir pour résultat d'opacifier la cellule.

2.4 Spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS)

2.4.1 Théorie

La technique de spectroscopie d'absorption par rayonnement X (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) est une technique basée sur l'absorption d'échantillons soumis à un faisceau incident possédant une énergie suffisante (keV) pour exciter les électrons de cœur des éléments chimiques. Ce rayonnement est obtenu grâce à un grand instrument nommé synchrotron, composé de quatre parties principales (Fig. 2.15) : i) un accélérateur linéaire (« linac ») où les électrons sont émis et accélérés ; ii) un anneau primaire (« booster ») où ils sont accélérés à nouveau dans un champ électromagnétique jusqu'à atteindre une énergie de 6 milliards d'eV ; iii) un anneau secondaire de plus grand diamètre où ils sont stockés et d'où ils émettent un rayonnement électromagnétique tangent à leur trajectoire (faisceau blanc) ; iv) un ensemble de lignes de lumière (« beamlines ») placées autour de l'anneau qui récupèrent ce rayonnement électromagnétique, et où se situent les cabines expérimentales. Ce rayonnement émis par les électrons est ainsi nommé « rayonnement synchrotron ».

La spectroscopie d'absorption X mesure la variation du coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Ce signal va donner des indications sur la nature et l'environnement électronique de l'atome absorbeur. Lorsque cet atome est dans une structure chimique entouré d'autres atomes (cristal, complexe), le signal mesuré va donner des indications sur : i) le degré d'oxydation de l'élément absorbeur ; ii) la nature des atomes environnants (atomes rétrodiffuseurs), ainsi que leur nombre et leur distance par rapport à l'atome central. Le saut de seuil de l'absorption est, quant à lui, utilisé pour remonter à la concentration totale en élément absorbeur dans l'échantillon analysé. Le spectre

d'absorption obtenu se scinde en deux parties distinctes (Fig. 2.16) : XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) et EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).

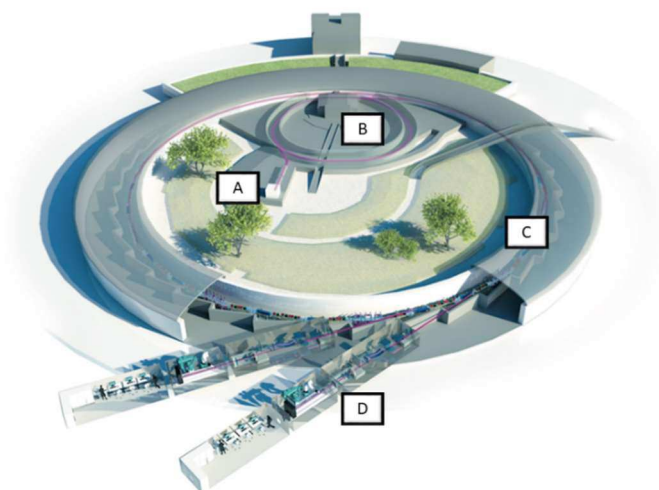


Fig. 2.15. Schéma des 4 principales parties d'un synchrotron : (A) le « Linac » ; (B) l'anneau primaire ; (C) l'anneau secondaire ; (D) les lignes de lumière (cf. texte pour plus de détail). Dans le cas de l'ESRF l'anneau primaire fait ~300 mètres de circonférence, et l'anneau secondaire en fait ~800, avec un total de 44 lignes de lumière. Adapté de www.esrf.fr.

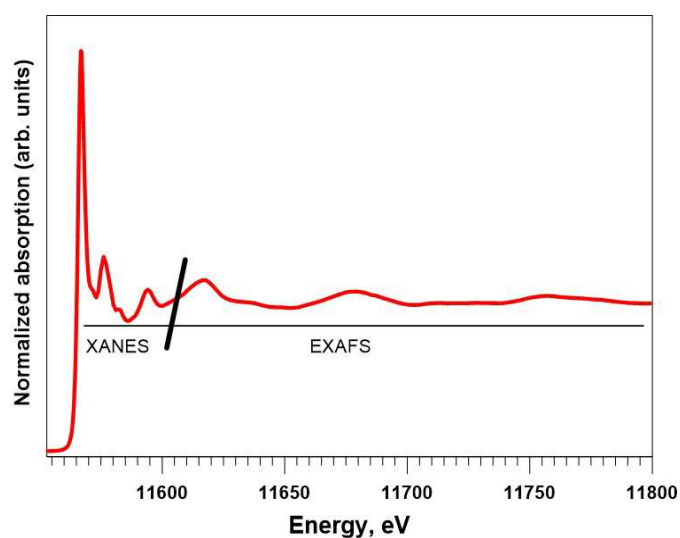


Fig. 2.16. Spectre HR-XAS au niveau de la couche énergétique L_{III} du Pt pour le composé PtS. Les régions XANES et EXAFS sont définies en fonction de l'énergie à partir de la raie blanche (pic d'absorption vers 11,565 eV).

2.4.2 Analyse XANES

L'analyse XANES utilise la zone en énergie autour de la raie blanche où se situe le maximum de l'absorption atomique. Cette zone va jusqu'à environ 50 eV au-dessus de l'énergie de la raie blanche, et correspond physiquement à l'excitation d'un électron de cœur d'une couche électronique profonde de l'élément chimique absorbeur. L'analyse XANES donne des indications sur la structure électronique de l'élément et donc sur son degré d'oxydation : plus le degré d'oxydation sera élevé pour un même environnement chimique, plus l'énergie d'absorption de la raie blanche sera élevée. C'est l'utilisation de standards connus du même élément qui permettent, par une comparaison, de conclure sur la nature de l'échantillon analysé, sachant qu'à spectre XANES similaire on a un environnement électronique similaire. Le développement récent de la spectroscopie XANES en haute résolution (*High Energy Resolution Fluorescence Detection, HERFD-XAS*) permet une amélioration de la résolution en énergie de cette zone, car on s'affranchit de la largeur énergétique du trou profond (dit aussi trou de cœur), qui limite la résolution XANES. La largeur du trou profond correspond à l'énergie de Fermi où peut se trouver l'électron avant qu'il soit excité (5.08 eV pour le niveau L_{III} du platine). L'analyse XANES permet donc, premièrement, de déterminer le degré d'oxydation de l'élément absorbeur ainsi que la géométrie de son environnement atomique proche (cluster) et, deuxièmement, de pouvoir observer des détails plus fins, comme des effets électroniques issus de la seconde couche de coordination, ou bien l'arrangement de ces clusters dans une structure. Des calculs effectués avec le code FDMNES (Joly, 2001; Bunău et Joly, 2009) peuvent aussi permettre de modéliser des spectres XANES à partir des géométries des complexes [Pt-HS] générés par DFT (cf. section 2.5.2). Ces spectres calculés peuvent alors être directement comparés aux spectres expérimentaux.

2.4.3 Analyse EXAFS

L'analyse EXAFS se place après le seuil d'absorption de la raie blanche, et jusqu'à $\geq 1,000$ au-delà de celui-ci. Cette analyse se base sur la dualité onde-corpuscule de l'électron. L'atome central n'étant pas isolé, l'onde de l'électron excité va être diffusée par les atomes voisins, et ces ondes diffusées vont alors pouvoir interférer avec l'onde initiale (Fig. 2.17). L'onde électronique résultante est la somme de toutes ces ondes, qui interfèrent entre elles de façon constructive ou destructive, et c'est l'étude de cette onde qui est à la base de

l'analyse EXAFS. Les interférences des ondes électroniques vont donner des renseignements sur le chemin effectué par l'onde avant de revenir à l'atome : i) la diffusion simple (*single scattering*) correspond à un unique aller-retour entre l'atome central et un atome voisin ; ii) la diffusion multiple (*multiple scattering*) correspond à des trajets plus complexes, qui font intervenir plusieurs atomes et/ou plusieurs allers-retours. La transformée de Fourier de ces oscillations va aussi donner accès aux distances interatomiques entre l'atome central absorbant et les atomes environnants.

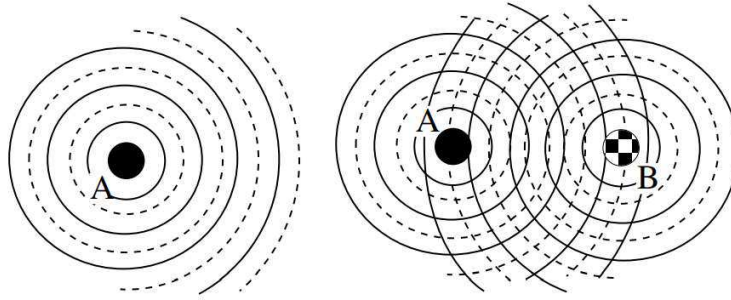


Fig. 2.17. Représentation schématique des fonctions d'onde des photoélectrons émis par l'atome absorbant (ici noté A). À gauche, une diffusion de l'onde dans le cas d'un atome A isolé. À droite, une diffusion de l'onde en présence d'un atome voisin (B) : l'interférence entre l'onde principale et l'onde diffusée va être à l'origine des oscillations EXAFS. Adapté de Aksenov et al. (2001).

La formule EXAFS prend en compte l'ensemble de ces oscillations sur tous les chemins de diffusion possibles i avec les atomes environnants selon l'expression :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i A_i(k)}{k R_i^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \Phi_i(k) + \Phi_c) e^{-2k^2 \sigma_i^2} \quad (2.14)$$

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m(E - E_0)}{h^2}} \quad (2.15)$$

où k est le vecteur d'onde du photoélectron, S_0^2 le terme de réduction d'amplitude, N_i le nombre d'atomes voisins à la distance R_i de l'atome central, σ^2 le facteur de Debye Waller, $\lambda(k)$ le libre parcours moyen du photoélectron, $\Phi(k)$ le déphasage de l'atome voisin, Φ_c le déphasage de l'atome central, E l'énergie du photon et E_0 l'énergie d'ionisation. Le facteur de Debye Waller traduit le désordre structural et thermique au voisinage de l'atome absorbant. Le vecteur d'onde est préféré à l'énergie pour définir les oscillations EXAFS, afin de mieux représenter la nature ondulatoire du spectre EXAFS. S_0^2 et N_i sont directement anti-corrélés ($S_0^2 \times N_i = \text{cte}$), comme cela est visible dans l'équation (2.14), donc l'augmentation de la valeur

de l'un pour un même $\chi(k)$ fait automatiquement baisser celle de l'autre si tous les autres paramètres sont fixés. Les valeurs de S_0^2 peuvent être obtenues à partir de modélisations EXAFS de spectres de composés de référence dont les valeurs de N_i sont connues (Fig. 2.18).

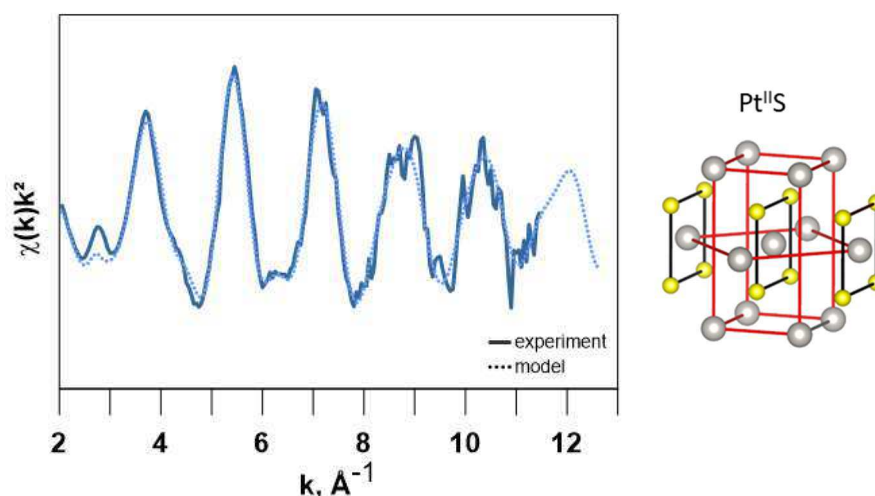


Fig. 2.18. Spectre EXAFS (trait plein) et sa modélisation (trait pointillé) pour le composé $\text{PtS}_{(s)}$. L'ensemble des atomes représentés sur le schéma de droite ont été pris en compte lors de cette modélisation EXAFS (Pt-gris ; S-jaune).

Le traitement des spectres XANES et EXAFS s'effectue grâce aux logiciels Artemis et Athena (Ravel et Newville, 2005), basés sur les programmes IFFEFIT (Newville, 2001) et AUTOBK (Newville et al., 1993). Ceux-ci permettent de modéliser les spectres EXAFS obtenus et de les comparer aux structures de référence pour ces composés (cf. Chapitre 3). Tout d'abord, les spectres sont normalisés à la hauteur du seuil d'absorption. La gamme de valeur pour k est typiquement de 3–13 $\text{\AA}^{-1}$. La transformée de Fourier (FT) est appliquée pour extraire les contributions dépendant de la fréquence des atomes rétrodiffuseurs. Enfin, des ajustements sont effectués dans l'espace R sur les parties réelles et imaginaires de la transformée de Fourier afin d'obtenir les informations structurales de la formule (2. 14). Un résumé des étapes successives de la modélisation EXAFS est présenté sur la Fig. 2.19.

Une des limitations intrinsèques à nos modélisations sur les composés soufrés du platine est la difficulté de distinguer les atomes d'oxygène de ceux du soufre lors des modélisations EXAFS. En effet, l'atome d'oxygène étant plus léger que celui du soufre, le signal de ce dernier va dominer dans le signal total. Comme les distances sont très proches entre Pt-S (2.3 $\text{\AA}$) et Pt-O (2.0 $\text{\AA}$), le signal de l'oxygène aura tendance à être inclus dans celui plus intense provenant du soufre. Une détermination la plus fine possible des paramètres EXAFS

de références, notamment du paramètre S_0^2 , est alors nécessaire afin de pouvoir déterminer le nombre de ligands soufrés dans ces complexes avec l'incertitude la plus faible possible (cf. Chapitre 3).

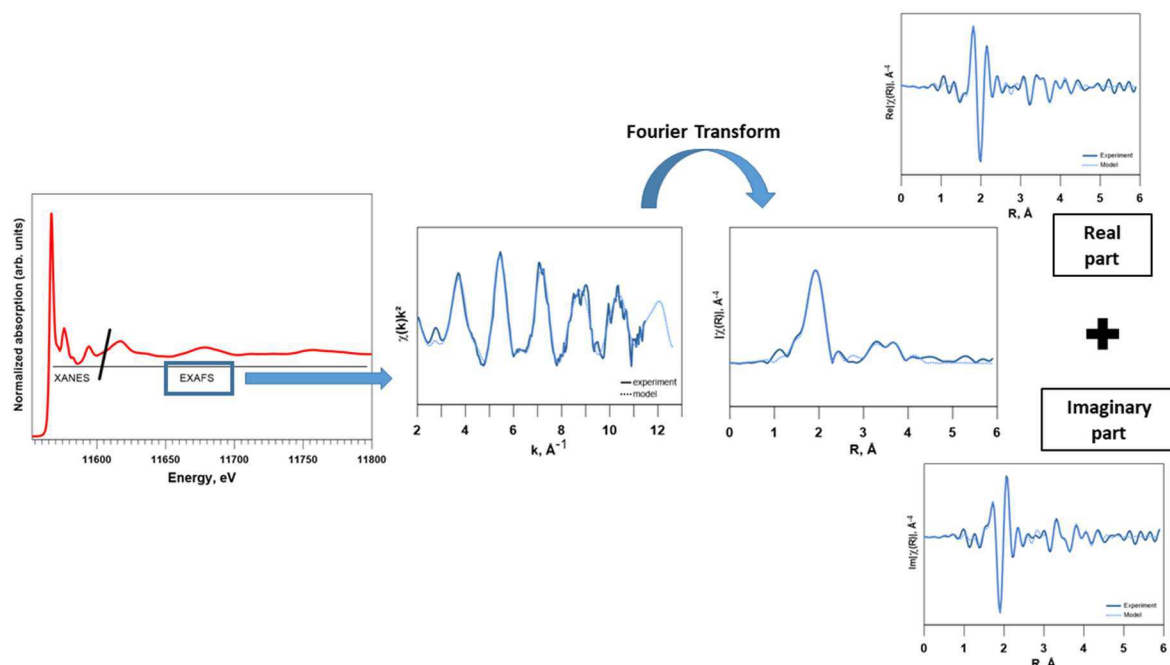


Fig. 2.19. Principe de la modélisation EXAFS : la partie EXAFS du spectre XAS est extraite et le spectre est modélisé à partir des proches voisins de l'atome absorbeur à l'aide de la structure cristallographique du composé connu. La transformée de Fourier des oscillations donne accès aux distances de ces voisins de l'atome absorbeur et se décompose en deux parties (réel et imaginaire).

2.4.4 Montage expérimentale pour la spectroscopie XAS

Les mesures XAS ont été effectuées dans notre étude sur les lignes de lumière FAME-UHD (BM16) (Proux et al., 2017) et FAME (BM30b) (Proux et al., 2005) à l'ESRF (Grenoble). Le niveau énergétique du seuil d'absorption choisie est le seuil L_{III} dont l'énergie du maximum de la dérivée est à 11,564.0 eV. Les deux lignes ont la même configuration optique pour les rayons X, avec un monochromateur à double cristal Si(220) à focalisation sagittale pour sélectionner l'énergie des rayons X du faisceau blanc délivré par un aimant de courbure, et deux miroirs revêtus de Rh pour le rejet des harmoniques et la focalisation verticale, ce qui donne un spot de faisceau sur l'échantillon de 200×300 et $200 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$ (largeur totale à mi-hauteur, FWHM) à FAME et FAME-UHD, respectivement. Les deux lignes utilisent également les mêmes

montages pour l'acquisition en mode transmission, avec des diodes de silicium collectant le rayonnement diffusé par une feuille de Kapton placée dans le faisceau de rayons X incident et transmis. Les différences entre les lignes de faisceaux se situent au niveau du mode d'acquisition en fluorescence. Sur FAME, on utilise un détecteur multi-éléments placé dans une géométrie à angle droit par rapport au faisceau incident. À FAME-UHD, une installation pour la détection de fluorescence à haute résolution (HERFD) est utilisée (Hazemann et al., 2009), avec un spectromètre de cristaux analyseurs (Llorens et al., 2012). Pour le Pt, nous avons utilisé 3 cristaux de Ge(660) placés dans une géométrie de cercle de Roland (angles de Bragg = $79,99^\circ$), pour des mesures de fluorescence à haute résolution énergétique. La largeur de la bande d'énergie totale de cette configuration est de 0.65 ± 0.05 eV (mesurée au pic élastique de la ligne de fluorescence L_{III} du Pt), ce qui permet une grande amélioration (par un facteur 8) de la résolution par rapport à la résolution conventionnelle fournie par le détecteur multi-éléments à FAME qui est définie par la largeur du trou profond de Pt (5,08 eV). Les photons diffractés par les cristaux analyseurs ont été collectés à l'aide d'un détecteur mono-élément SDD. Le temps d'acquisition pour chaque balayage XAS est d'environ 30 min. Les solides analysés ont été mélangés à de la poudre de nitrure de bore (BN) pour avoir une concentration proche de 1.5 wt% de Pt dans les échantillons sur FAME et de 0.8 wt% sur FAME-UHD, bien en dessous du niveau de saturation potentielle du détecteur de fluorescence (>5 wt%). Les poudres ont été pressées en pastilles de 5 mm de diamètre et fixées sur un porte-échantillon.

Le réacteur utilisé pour les expériences avec des solutions aqueuses à haute pression et haute température sur les lignes FAME et FAME-UHD est composé d'un corps principal acier où sont percées trois ouvertures, afin de permettre au faisceau de passer dans une cellule en carbone vitreux, qui est transparente aux rayonnements X et inerte chimiquement, et aux signaux émis par fluorescence d'être récupérés et analysés. Ces 3 ouvertures sont obturées par des fenêtres en béryllium Be, métal à la fois léger et résistant, qui n'absorbe que très peu les rayons X tout en garantissant une étanchéité afin de maintenir le réacteur sous pression. La pression est transmise par de l'hélium sous pression, car ce gaz est fortement transparent aux rayons X (Testemale et al., 2005; Pokrovski et al., 2006). Le réacteur installé sur la ligne FAME-UHD est présenté sur la Fig. 2.20. La pression à l'intérieur de la cellule est transmise grâce à un système de double piston. L'étanchéité entre les pistons et le corps de la cellule se

fait grâce à des joints en silicone. Le volume de la cellule est de 0.2–0.3 mL. Des températures jusqu'à 300 °C peuvent être atteintes sans risque de fuite, mais au-delà les joints en silicone montrent une certaine friabilité. La pression peut monter facilement jusqu'à 600 bar pour nos expériences.

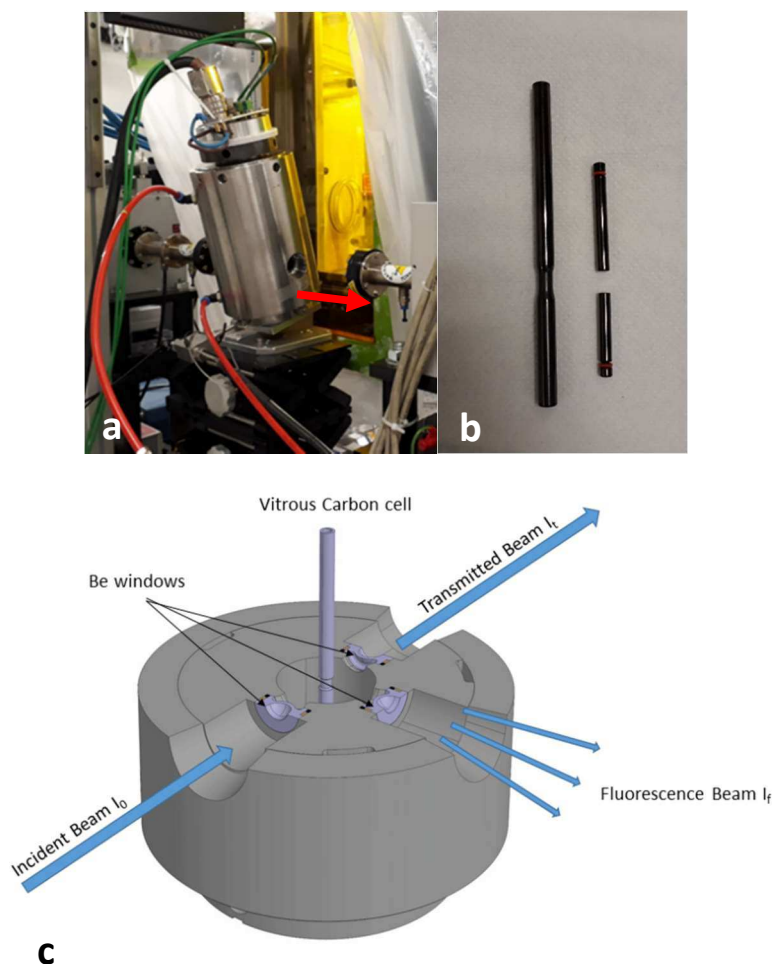


Fig. 2.20. (a) Photographie du montage expérimental sur la ligne FAME-UHD avec le réacteur hydrothermal placé sur la ligne de lumière. Le trajet du faisceau de lumière transmis est représenté en rouge. Le réacteur est incliné pour émettre le signal de fluorescence sur les cristaux analyseur (mode HR). Les câbles verts servent à apporter le courant pour chauffer les résistances présentes à l'intérieur du réacteur, et les câbles rouges à apporter l'hélium qui permet la mise en pression. (b) La cellule en carbone vitreux avec ses 2 pistons mobiles qui contiennent la solution et le solide. (c) Schéma de l'intérieur du réacteur où sont représentés les différents faisceaux lumineux récupérés en sortie de la cellule, à la fois en transmission (I_t) et en fluorescence (I_f). Les 3 fenêtres en Be permettent de laisser le faisceau passer tout en garantissant l'étanchéité de la mise sous pression par l'hélium. Adapté de Testemale et al. (2016).

2.4.5 Mesures de solubilité

Deux méthodes différentes existent pour calculer la concentration en métal dans la solution à partir des spectres XAS. La mesure de l'absorption en transmission : la concentration peut alors être directement déterminée selon la loi de Beer-Lambert :

$$\Delta\mu = \Delta\sigma_X \cdot l \cdot M_X \cdot m_X \cdot d_{\text{fluide}} \quad (2.16)$$

où $\Delta\mu$ est l'amplitude du seuil d'absorption qui est reliée au changement de l'absorption total $\Delta\sigma_X$ de la « cross-section » de l'élément X ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), l est la longueur traversée par le faisceau (cm), M_X est la masse molaire de l'élément X ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), m_X est la molinité de l'élément X ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ soln}$) et d_{fluide} est la densité du fluide ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Cette détermination est robuste pour des concentrations à partir de la centaine de ppm. La mesure de l'absorption en fluorescence : l'amplitude du seuil d'absorption est aussi proportionnelle à la concentration de l'élément. La comparaison à l'absorption d'un standard d'une absorbance similaire et placé à la même distance du détecteur de fluorescence permet de déterminer la concentration en solution selon la formule :

$$M_X = \frac{M_{X,STD} \Delta\mu}{\Delta\mu_{STD}} \quad (2.17)$$

où M_X est la molarité de l'élément X de l'échantillon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $M_{X,STD}$ est la molarité de l'élément X du standard ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $\Delta\mu$ est l'amplitude du seuil d'absorption de l'échantillon et $\Delta\mu_{STD}$ est l'amplitude du seuil d'absorption du standard. Des solutions de chlorure de platine K_2PtCl_4 ont été utilisées pour la calibration des solutions soufrées à haute T - P , avec des concentrations quantifiables jusqu'au ppm (cf. Chapitre 4).

2.5 Dynamique moléculaire (MD)

2.5.1 Introduction

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation numérique permettant de prédire l'évolution d'un ensemble de particules au cours du temps. Un système chimique étant par définition un ensemble de particules, ce type de modélisation peut donc prédire l'évolution d'un système chimique dans des conditions de température T et de pression P données. Cette modélisation s'appuie sur les connaissances du potentiel de force moyenne.

Lorsque l'on modélise un ensemble d'atomes, on le considère comme un ensemble statistique de particules, décrit par la fonction de partition Q , sur la somme des N particules présentes :

$$Q = \sum_{i=1}^N e^{-\left(\frac{E_i}{k_b T}\right)} \quad (2. 18)$$

où E_i est l'énergie de chaque particule i , et k_b est la constante de Boltzmann. La dynamique moléculaire nécessite alors deux approches indépendantes pour sa mise en place. La première consiste en la considération de l'espace où évoluent les particules (Σ_i), qui ont chacune leurs propres trajectoires (position et vitesse), et dont le mouvement est basé sur l'intégration des équations de Newton telles que :

$$m_i \ddot{r}_i = F_i = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial r_i} \quad (2. 19)$$

où m_i est la masse de la particule i , $\mathcal{U}$ est l'énergie potentielle de la résultante des forces F_i appliquées à la particule i , et r_i est le vecteur position (x, y, z) de la particule. La seconde est la détermination de l'énergie propre E_i de chaque particule en tant que telle, et donc des champs de force présents entre ces particules, par des calculs de mécanique quantique (*Density Functional Theory*, *DFT* – voir section 2.5.2). Ce type de modélisation prend ainsi en compte les interactions interatomiques pour prévoir l'évolution du système particulaire étudié, qu'il soit solide, liquide, ou bien à l'interface solide/liquide. Dans notre étude, le système étudié se place dans l'ensemble canonique NVT, constitué d'un nombre de particules N fixé dans un volume V fixé, thermostaté à la température T (Heyes, 1983). Le « thermostat » utilisé dans cette étude est nommé CSV (Canonical Sampling Through Velocity Rescaling), et il se base sur le redimensionnement des vitesses des particules (Bussi et al., 2007). Le nombre de particules N , le volume V de la boîte cubique considérée (de longueur de côté L) et la température T sont donc fixés initialement, et la pression P provient de façon implicite des valeurs de N et de V , car la pression est directement reliée à la densité du fluide. P et T étant maintenus constants au cours de la modélisation, il est alors possible de comparer les résultats de ces simulations à des données thermodynamiques obtenues expérimentalement à température et pression fixée, car ces données thermodynamiques ne dépendent que de ces 2 grandeurs intensives (cf. section 2.6).

Dans le cadre de nos modélisations, le nombre de particules est limité dans une boîte, et pour assurer la continuité des interactions entre particules lorsque celles-ci se situent sur

les bords de la boîte de modélisation, la technique dite des conditions périodiques aux limites PBC (*Periodic Boundary Conditions*) est utilisée. En effet, les contraintes de calcul de la dynamique moléculaire obligent à ne pas utiliser une boîte trop grande pour ne pas multiplier de façon démesurée la durée des calculs. Donc grâce à cette méthode, si une particule est amenée à sortir de la boîte au cours de la simulation celle-ci va revenir dans la boîte par le bord opposé, afin d'y maintenir constant le nombre de particules. Cette méthode permet aussi à chaque particule de ressentir l'interaction avec les particules les plus proches, en prenant non seulement en compte la boîte de modélisation, mais aussi les 26 autres boîtes qui l'entourent directement selon un cube de longueur de côté $3*L$, avec la boîte de modélisation principale situé au centre de ce cube constitué de 27 boîtes au total (Fig. 2.21).

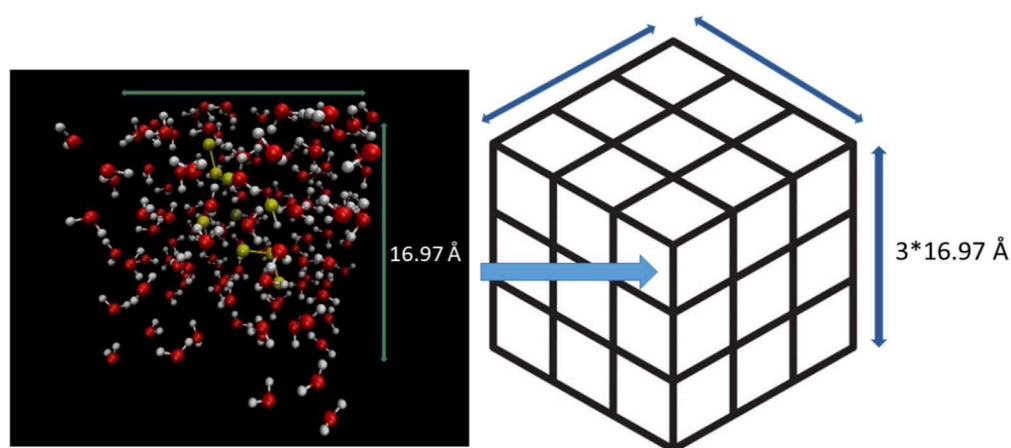


Fig. 2.21. Visualisation d'une boîte de modélisation, avec ici le complexe $\text{Pt}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ au centre, entouré de 128 molécules d'eau dans un cube de 16.97 Å de côté (Pt, vert foncé ; S, jaune ; O, rouge ; H, blanc). La condition périodique aux limites place cette boîte au milieu de 26 autres boîtes semblables au cours de la modélisation afin de respecter la continuité des interactions.

Pour résumer, les paramètres fixés au début de chaque modélisation (ou « job ») de dynamique moléculaire sont : le nombre N et la nature des particules (élément chimique), leurs positions (x, y, z) , le volume V , la température T . Mais vont aussi être fixés la durée d'une étape de calcul t , la charge de la boîte z , et le spin total de celle-ci. Les paramètres qui vont être calculés au cours de la modélisation vont alors être les vitesses, les forces, et les interactions dipolaires entre particules, qui vont permettre finalement de calculer les nouvelles positions des particules après un temps t .

2.5.2 DFT et dynamique moléculaire *ab initio*

Les calculs de DFT (*Density Functionnal Theory*) permettent de résoudre des problèmes de structure électronique des éléments chimiques considérés, avec une échelle de longueur au niveau nanométrique. Cette méthode prend en compte les propriétés électroniques et magnétiques des particules selon une approche *ab initio*, qui est une méthode de calcul exact se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approche permet de déterminer la configuration spatiale optimisée des atomes entre eux selon le recouvrement orbitalaire de leurs nuages électroniques. Cela a été effectué dans cette thèse avec le programme Orca (Neese, 2012, 2018) pour créer une géométrie réaliste des complexes métalliques, en utilisant les fonctionnelles PBE0 et PBE (voir ci-dessous). Cette approche de DFT peut aussi être utilisée pour les calculs des modélisations de dynamique moléculaire *ab initio* (*molecular dynamics*), pour ce que l'on nomme la dynamique moléculaire *ab initio*, qui est la méthode utilisée dans cette thèse.

Néanmoins la limitation principale de cette méthode vient de la grande quantité de calculs demandés, et ceux-ci deviennent excessivement lourds si un trop grand nombre de particules N est considéré. Mais la taille de la boîte doit aussi avoir une taille minimale valable, car plus sa taille est grande, plus la modélisation sera représentative d'une solution expérimentale, sans interactions par exemple entre les complexes métalliques dans notre étude d'une boîte à l'autre (la concentration en métal est environ 10^6 fois plus élevée dans nos simulations que dans nos solutions expérimentales). En effet, le système de condition périodique aux limites (voir ci-dessus) fait que les métaux et les ligands peuvent interagir entre eux d'une boîte à l'autre, ce qui peut mener à fausser la représentativité de la modélisation. Mais si la taille de la boîte est assez grande, ces interactions peuvent légitimement être considérées comme négligeables en comparaison avec les interactions avec les premières couches de solvation au sein même du complexe, qui sont celles qui nous intéressent ici. La prise en compte de l'ensemble de ces arguments aboutit à considérer une taille de boîte définie en fonction de la taille des complexes, afin d'avoir au moins entre deux complexes la taille caractéristique du complexe lui-même. La taille de boîte choisie pour nos modélisations est alors $L = 17.0 \text{ \AA}$, avec le détail de son calcul présenté en Annexe VII.

En pratique, la méthode de calcul *ab initio* utilisée dans notre étude inclut à la fois des calculs de forces intermoléculaires par une méthode newtonienne classique, ainsi que des

calculs de mécanique quantique basés sur la probabilité de la densité électronique des fonctionnelles hybrides (l'énergie de l'état fondamental étant une fonctionnelle unique de la densité électronique). Ici ce sont les fonctionnelles de Hartree-Fock qui ont été choisies. Ces fonctionnelles permettent d'ajouter des composantes empiriques aux calculs *ab initio*, ce qui améliore significativement les résultats. Dans ce travail, c'est en particulier les fonctionnelles hybrides PBE0 (Adamo et Barone, 1999) et PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof ; Perdew et al., 1996; Perdew et Levy, 1997) qui ont été utilisées, et qui donnent des résultats particulièrement bons pour les métaux de transition. La fonctionnelle PBE a néanmoins été préférée pour les calculs de MD car elle demande environ 10 fois moins de temps de calcul, alors qu'elle donne des calculs d'énergie relatifs par DFT avec une différence de l'ordre de seulement 10 kJ.mol⁻¹ comparé à PBE0. Le code de calcul atomistique utilisé pour nos simulation de dynamique moléculaire est CP2K (Car et Parrinello, 1985; Kühne et al., 2020), dérivé du code CPMD. Les géométries initiales des molécules d'eau (H₂O) sont définies à partir du modèle SPC/E (Berendsen et al., 1987; Smith and Dang, 1994). Chaque pas de modélisation est d'une durée de 0.5 fs, ce qui nécessite ~10⁴ pas de temps pour atteindre la durée standard d'une modélisation pour nos systèmes qui est de 5 ps. Cette durée est jugée comme suffisante pour conclure sur une stabilité relative du complexe, ou sur la détermination d'une moyenne satisfaisante de la force appliquée au système (e.g., Mei et al., 2015a). Cette durée laisse le temps au complexe de changer de géométrie, avec une possibilité de perdre un ligand ou non, et d'atteindre un état d'équilibre. La méthode de dynamique moléculaire permet donc dans un premier temps de pouvoir discriminer ou non la stabilité de certains complexes dans cet intervalle de 5 ps.

Pour atteindre ces 10⁴ étapes de calculs pour ces modélisation incluant des centaines de particules, on utilise des supercalculateurs (Occigen®, TGCC®) qui parallélisent les calculs à effectuer sur des dizaines de serveurs simultanément (Fig. 2.22). Sur le supercalculateur Occigen®, les calculs sont effectués sur 4 nœuds de 24 cœurs chacun dans notre étude et, sur le supercalculateur TGCC®, sur 2 nœuds de 256 cœurs chacun. Les calculs se font à chaque fois par tranche de 20h. Sur le supercalculateur Occigen® pour aboutir à une modélisation de 1 ps, il faut alors en moyenne 40 heures, donc l'équivalent de 40*4*24=3.8*10³ heures de calcul sur machine.



Fig. 2.22. Photographie de rangées de serveurs des 2 supercalculateurs utilisés dans le cadre de cette thèse : TGCC® du CEA (à gauche), et OCCIGEN® du Cines (à droite). En particulier au TGCC® c'est l'îlot AMD Irene ROME qui a été utilisée, et qui possède une puissance totale de calcul de $11.75 \text{ PFlops.s}^{-1}$ ($11.75 \times 10^{15} \text{ Flops.s}^{-1}$). L'îlot Occigen® possède quant à lui une puissance théorique maximale de 3.5 Pflop.s^{-1} . Crédits www.cea.fr et www.cines.fr.

2.5.3 Modélisation de forces : détermination de constantes de complexes

Outre la détermination de la stabilité de complexes en solution, la dynamique moléculaire est aussi utilisée afin de déterminer des constantes de stabilité de complexes grâce à la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio* (Resat et Mezei, 1993; Sprik et Cicotti, 1998; Bühl et al., 2006, 2008; Mei et al., 2013, 2015a, 2016, 2020; Pokrovski et al., 2015). Cette méthode de calcul utilise la possibilité de calculer l'énergie résultante de notre système lorsque celui-ci est soumis à une contrainte, comme par exemple une distance forcée entre deux particules. Dans le cas de notre étude, c'est la distance entre l'atome de platine et un atome de soufre placé dans la première sphère de coordination du métal qui va être fixée. Et la force $f(r)$ résultante de cette contrainte correspond à la force nécessaire pour maintenir cette distance fixe. Cette force est mesurée à l'aide du multiplicateur de Lagrange (Sprik and Ciccotti, 1998), qui permet de calculer analytiquement un optimum d'énergie pour notre système soumis à une contrainte. A partir de cette mesure il devient alors possible de calculer l'énergie libre de la réaction d'échange de ligands, selon la réaction :

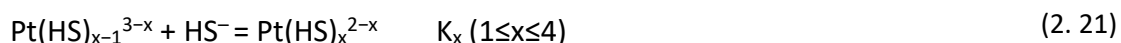


où $\Delta_r A$ est l'énergie libre (ou énergie de Helmholtz du système), étant donné que les calculs s'effectuent à volume constant.

Le degré d'oxydation du platine est défini par la définition de la charge de la boîte. Sachant que la charge reste constante au cours de la modélisation et, qu'excepté le complexe, il n'y a que des molécules d'eau, les charges sont réparties en fonction de la nature chimique des éléments introduits dans la boîte et de la multiplicité de spin du système. La charge est alors répartie dans la boîte, avec +2 pour le platine, -1 pour HS⁻ et -1 pour S₃⁻. Comme la charge reste constante au cours des modélisations, il n'est donc pas gênant d'avoir une boîte globalement chargée (cela serait le cas par exemple si on étudiait un processus d'oxydation), même si d'autres études peuvent utiliser des contre-ions (Na⁺, K⁺) pour rendre la boîte électriquement neutre (e.g. Mei et al., 2015a; Liu et al., 2020). Dans notre étude la charge est donc définie comme la charge du complexe sans ajout de contre-ions, ce qui permet d'accélérer la mise en place des calculs. Un test a notamment été effectué dans le cas de Pt(HS)₄²⁻ avec et sans présence de contre-ions Na⁺, pour distance Pt-S imposée de 2.80 Å : les calculs de force obtenus ont été semblables sans Na⁺ et avec 2 Na⁺, respectivement de -128 et -133 kJ.mol⁻¹.Å⁻¹, ce qui se situe dans la limite des incertitudes ici. En effet, la densité de notre fluide (~0.8 g.cm⁻³) nous permet d'avoir une influence faible de la présence des contre-ions sur les modélisations, car ceux-ci ne commencent à former des paires d'ions avec les complexes métalliques que pour des densités du fluide inférieures à 0.5 g.cm⁻³ (Mei et al., 2014). Dans toutes les modélisations effectuées, le choix de la multiplicité de spin dans les complexes présentant 2 ligands S₃⁻ (1 ou 3) n'a également pas d'incidence sur les énergies calculées, avec des écarts inférieurs à 2 kJ.mol⁻¹. Dans les autres cas ce choix ne se pose pas car lorsqu'il n'y a qu'un radical S₃⁻ la multiplicité de la boîte est de 2 et, lorsqu'il n'y a pas de radical S₃⁻, elle est de 1.

Ce type de modélisation de constante de réaction demandant un très grand nombre d'étapes de calcul, la durée de chaque modélisation a été réduite à 3 ps en moyenne pour les modélisations avec les complexes [Pt-HS] et à 1 ps pour celles avec les complexes [Pt-HS-S₃] (étant donné la taille importante des ligands S₃⁻ qui augmente la durée des calculs). Dans ces durées il n'est cependant pas pris en compte la durée de 0.7 ps typique que met le système à s'équilibrer, et où la valeur de la force $f(r)$ connaît de fortes variations. Pour cette méthode de calcul, les distances vont de la position d'équilibre $a=2.3$ Å jusqu'à $b=6.0$ Å où le ligand n'a plus d'interaction avec l'atome métallique du complexe et les autres ligands.

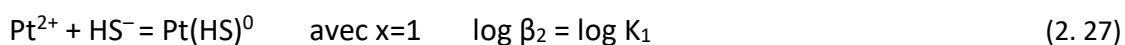
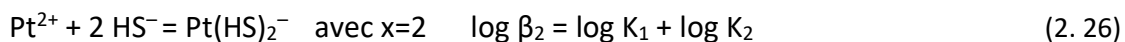
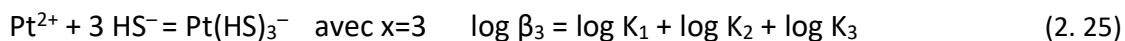
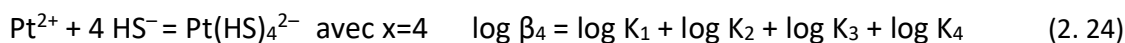
Notre modélisation s'effectue à 300 °C et 500 bar et notre boîte contient 128 molécules d'eau ainsi qu'un complexe: $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_x(\text{S}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_{4-(x+y)}]^{2-x}$ avec $x+y \leq 4$. La constante de formation des complexes provient de la somme des constantes de réactions intermédiaires (dit « stepwise ») où un ligand est arraché à la 1^{ère} sphère de coordination du métal, que ce soit HS^- ou S_3^- . Le but de notre étude est d'utiliser cette méthode de calcul dans le cas de nos complexes sulfurés de platine pour les 4 réactions suivantes que l'on simplifiera pour la suite des explications comme une réaction du type $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$:



Les valeurs de $\log K_x(T, P)$ pour $1 \leq x \leq 4$ étant obtenues, on peut calculer la constante β_x de formation de chacun des complexes :



$$\beta_x(T, P) = \prod_{i=1}^x K_i(T, P) \quad (2.23)$$

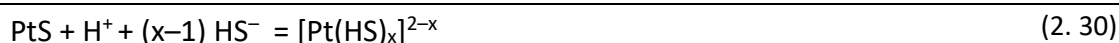


Le développement de notre méthode de calcul des constantes de réaction K_x à partir des données obtenues par dynamique moléculaire est présenté en Annexe VIII. La méthode précédemment utilisée dans la littérature par Mei et al. (2013, 2015a, 2016, 2018, 2020) y est aussi présentée en détail. Ces 2 méthodes y sont enfin comparées et l'intérêt de notre approche pour correctement prendre en compte la contribution entropique radiale du système y est développée, et correspond à une baisse d'environ 4 ordres de grandeur pour le calcul de β_4 par rapport à la même constante déterminée par la méthode des études de Mei et al.

2.5.4 Divergence dans la littérature pour l'énergie de Gibbs standard de Pt^{2+}

Les constantes de réactions β_x déterminées à partir des modélisations de dynamique moléculaire (cf. section précédente) font intervenir l'ion Pt^{2+} pour pouvoir calculer la concentration de ces complexes dans un système soufré à l'équilibre avec $\text{PtS}_{(s)}$. En effet si on

prend la réaction de solubilité de PtS dans un fluide riche en soufre dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ (avec $1 \leq x \leq 4$), elle est la somme des équations (2. 28) et (2. 29) :



La constante de l'équation (2. 29) est déterminée grâce à la méthode présentée ci-dessus. Néanmoins la constante de l'équation (2. 28) est obtenue grâce à des extrapolations de données thermodynamiques de Pt^{2+} par le modèle HKF (cf. section 0). Les concentrations de l'ion Pt^{2+} sont extrêmement faibles ($\sim 10^{-30}$ m par exemple pour $\text{PtS} + \text{NaHS}$ (1 m) à 300 °C, 500 bar), et ne peuvent donc être obtenues que par modélisation thermodynamique. Néanmoins ces paramètres HKF sont déterminés à partir de l'énergie libre standard de Gibbs ΔG^0 , qui n'a pas été mesurée directement dans le cas de Pt^{2+} , contrairement à celle de Pd^{2+} par exemple (Sassani et Shock, 1998). Les données thermodynamiques de Pt^{2+} apparaissent donc disparates et peu précises, ce qui conduit à des choix non évidents des données utilisées pour le calcul de $\Delta G_{298\text{K},1\text{bar}}^0(\text{Pt}^{2+})$, comme cela a été recensé en détail dans l'étude de Sassani et Shock (1998). Sept valeurs différentes de $\Delta G_{298\text{K},1\text{bar}}^0(\text{Pt}^{2+})$ y ont été rapportées, issues de la littérature, et obtenues à partir d'expériences réalisées à des températures < 100 °C. Les prédictions de concentrations de cet ion à plus haute température proviennent alors de l'extrapolation de ces données incertaines. Le choix de ces données est donc discuté dans le paragraphe suivant.

Actuellement, il existe dans la littérature deux sources de données thermodynamiques de l'ion Pt^{2+} (Sassani et Shock, 1998; Tagirov et al., 2015), qui n'utilisent pas les mêmes données pour le calcul de $\Delta G_{298\text{K},1\text{bar}}^0(\text{Pt}^{2+})$, ce qui conduit à d'importants écarts comme illustré sur la Fig. 2.23. La valeur choisie dans l'étude de Sassani et Shock (1998) provient des résultats issus de l'étude de Yamamoto et al. (1964), qui ont utilisé le potentiel standard E^0 du couple $\text{Pt}/\text{PtCl}_4^{2-}$, ainsi que la constante de dissociation entre PtCl_4^{2-} et PtCl_3^- déterminée par Sanders et Martin (1961). A partir de ces données, ils ont pu déterminer une valeur de $\Delta G_{298\text{K},1\text{bar}}^0$ pour PtCl_4^{2-} , PtCl_3^- et PtCl_2^0 et en déduire par une corrélation linéaire de l'énergie libre, une valeur de $\Delta G_{298\text{K},1\text{bar}}^0(\text{Pt}^{2+})$ (257.73 kJ.mol⁻¹). Ce choix a été justifié entre autres par l'utilisation de données provenant du moins d'études différentes possibles. La valeur choisie

dans l'étude de Tagirov et al. (2015) sa base, quant à elle, sur les données de constantes de dissociation des espèces PtCl_4^{2-} , PtCl_3^- , PtCl_2^0 et PtCl^+ par spectrophotométrie obtenues par Elding (1972a, 1972b, 1978) en les extrapolant à une dilution infinie, comme l'avaient également fait Wood et al. (1992). Néanmoins, cette extrapolation à dilution infinie n'est pas correcte et semble déjà être à l'origine de l'écart entre les valeurs de l'étude de Sassani et Shock (1998) et celles de l'étude de Wood et al. (1992), comme l'expliquent en détail Sassani et Shock (1998) dans leur étude. Cette erreur semble donc avoir été réitérée dans le travail de Tagirov et al. (2015). Pt^{2+} est ainsi prédit à des concentrations environ 4 ordres de grandeurs plus élevées à 300 °C d'après les données de Wood et al. (1992) que celles de Sassani et Shock (1998), ce qui correspond à la même surestimation de pK sur la Fig. 2.23. Il faut noter qu'à la fois les travaux de Sassani et Shock (1998) et de Wood et al. (1992) ne sont pas cités dans celui de Tagirov et al. (2015). Par conséquent les données HKF de Sassani et Shock sont jugées être les plus fondées et elles ont été retenues dans notre étude.

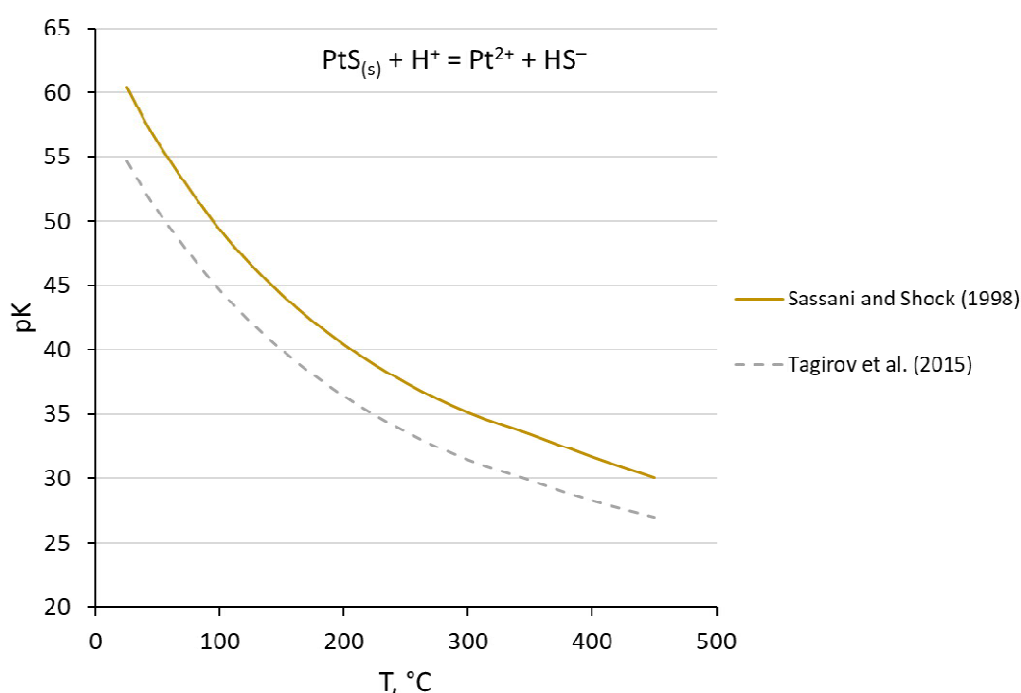


Fig. 2.23. Ecart de valeur de pK entre les 2 références de la littérature pour la réaction (2. 28) : $\text{PtS}_{(s)} + \text{H}^+ = \text{Pt}^{2+} + \text{HS}^-$, où $\text{pK} = -\log K$, à 500 bar de pression, en fonction de la température. A 300 °C il y a environ 4 ordres de grandeur de différence entre les 2 constantes. Les données de PtS sont issues des travaux de Karzhavin (2007).

2.6 Modélisation thermodynamique

Un rappel théorique des lois générales de la thermochimie, ainsi que des conditions d'équilibre d'un système chimique à partir de l'énergie libre de Gibbs sont présentées en Annexe IX. L'énergie de Gibbs est une fonction d'état décrivant un système chimique et son évolution vers un état d'équilibre à T et P constantes, et peut être définie pour chaque espèce chimique i comme :

$$G_i(T, P) = \Delta G_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (2. 31)$$

où ΔG_i^0 est l'énergie libre de Gibbs à l'état standard, et a_i est l'activité chimique de l'espèce i . Dans un fluide réel, l'activité chimique peut être définie telle que :

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (2. 32)$$

où m_i est la molalité de l'espèce i en question, et γ_i est le coefficient d'activité de cette espèce. Le coefficient d'activité représente la non-idéalité de la solution en prenant en compte le volume propre de l'espèce dissoute comparé à une solution infiniment diluée. Il représente ainsi les interactions possibles entre les solutés en solution, décrit selon le modèle de Debye-Hückel (Helgeson et al., 1981) :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Aq_i^2\sqrt{I}}{1+Bq_i\sqrt{I}} + bI + \Gamma_\gamma, \text{ pour les espèces chargées} \quad (2. 33)$$

$$\log(\gamma_i) = \Gamma_\gamma + b_i I, \text{ pour les espèces non-chargées} \quad (2. 34)$$

où A et B sont les constantes de Debye-Hückel (DH), q_i est la charge de l'espèce, a_i est la distance minimale entre deux ions en solution, I est la force ionique de la solution ($I = 0.5 \sum(z_i^2 \cdot m_i)$, où z_i est la charge ionique), b est le paramètre étendu de DH pour les solutions électrolytes de KCl ou NaCl. A et B sont des paramètres dépendants de la température, de la constante diélectrique du fluide ϵ_{mix} et de sa densité ρ_{fluide} . Γ_γ est le facteur de conversion de la fraction molaire à la molalité, $\Gamma_\gamma = \log(1+0.018m^*)$, où m^* est la somme des molalités de toutes les espèces aqueuses. Pour les espèces neutres, b_i est le coefficient empirique de Setchenov, qui a été pris comme 0 pour toutes les espèces neutres, donnant un coefficient d'activité proche de 1. Une réaction chimique peut se voir attribuer une énergie de Gibbs qui fait intervenir les activités chimiques des espèces chimiques :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r \quad (2.35)$$

Et avec le quotient de la réaction Q_r défini comme :

$$Q_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad (2.36)$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique et a_i l'activité chimique de l'espèce i . Lorsque l'on se trouve à l'équilibre thermodynamique on a alors :

$$\Delta_r G = 0 \quad \text{et} \quad Q_r = K(T, P) \quad (2.37)$$

Dans ce cas à partir de l'équation (2.35) on obtient :

$$\Delta_r G^0(T, P) = -RT \ln K(T, P) \quad (2.38)$$

Cette équation constitue une des bases de la thermochimie car elle relie l'énergie de Gibbs des espèces chimiques et leurs activités à l'équilibre : c'est la grandeur caractéristique d'une réaction chimique à l'équilibre. La constante de réaction $K(T, P)$ est uniquement dépendante de la pression et de la température, et pas de la composition du système. Il est donc possible d'effectuer des expériences en laboratoire pour déterminer cette constante de réaction, et de transposer ces résultats à toute gamme de concentrations dans un système naturel par exemple, tant que la pression et la température sont les mêmes.

2.6.1 Codes de calcul thermodynamique

Chaque espèce chimique possède une énergie de Gibbs, directement reliée à son énergie dans un état standard et à sa concentration (cf. équation (2.31)). Il est donc possible, à partir des concentrations initiales des espèces d'un système chimique, de minimiser l'énergie de Gibbs totale en fonction de toutes les espèces qu'il est possible de former, puis de calculer leur concentration dans cet état à l'équilibre. Comme il est présenté dans l'Annexe IX, l'état d'équilibre est défini comme un minimum de cette énergie de Gibbs. Cette minimisation de nos systèmes chimiques se fait dans notre étude en utilisant le code HCh (*HydroChemistry* ; Shvarov, 2008). Celui-ci est constitué de 3 modules (cf. Fig. 2.24) : GIBBS, UNITHERM, et MAIN. Le module UNITHERM contient les bases de données thermodynamiques des espèces chimiques. Le module MAIN permet de définir les espèces

chimiques présentes dans notre système chimique (fichier système), ainsi que leurs concentrations initiales (fichier input). Le module GIBBS, quant à lui, contient le code de calcul en lui-même. Le solvant considéré ici est de l'eau, et est largement majoritaire dans le fluide (>90%, nous ne sommes pas en présence de saumures), ce qui permet de faire une bonne approximation de notre système en considérant l'activité de l'eau ~ 1 . Les propriétés thermodynamiques de l'ion H^+ sont égales à 0 à toute température et pression. L'état standard des phases solides est égal à 1 pour les phases pures à toute température et pression. Pour les espèces aqueuses, l'état de référence par convention correspond à un coefficient d'activité égal à 1 pour une solution à $1 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$.

Le code de calcul HCh peut être utilisé conjointement à un module de calcul d'énergie libre de Gibbs à partir de mesures expérimentales de solubilités, à travers la suite de programmes Optim (Shvarov, 2015). En particulier, le module OptimA a été utilisé dans cette étude afin d'optimiser l'énergie de Gibbs d'une espèce chimique donnée en fonction des concentrations en métal mesurées. Le programme peut effectuer l'optimisation pour plusieurs complexes en même temps à condition d'un nombre de points expérimentaux suffisant, à diverses gammes de concentration en espèces majeures, de pH et de fO_2 . Cet outil peut alors être utilisé sur 2 niveaux : 1) au premier ordre, on peut voir quelle formule de complexe peut s'accorder avec les variations de solubilités observées dans différentes conditions chimiques ; 2) au deuxième ordre, une fois qu'une formule de complexe permet un écart théorique assez faible avec l'ensemble des points expérimentaux (typiquement moins d'un demi-ordre de grandeur), il est possible de calculer son énergie libre standard à la température et pression expérimentales.

Le code de calcul CHNOSZ est un package fonctionnant sous le langage R, qui fournit un ensemble d'outils de calculs thermodynamiques, et qui permet en particulier de fournir les propriétés standard thermodynamiques des composés référencés dans ses bases de données, de calculer les constantes d'équilibre de réaction chimiques, ainsi que de tracer des diagrammes de prédominance d'espèces chimiques, en fonction de la température, de la pression et de l'activité chimique à l'équilibre de ces espèces (Dick, 2019). Il est notamment possible sur ce type de diagrammes 2D de voir directement les zones de prédominances des

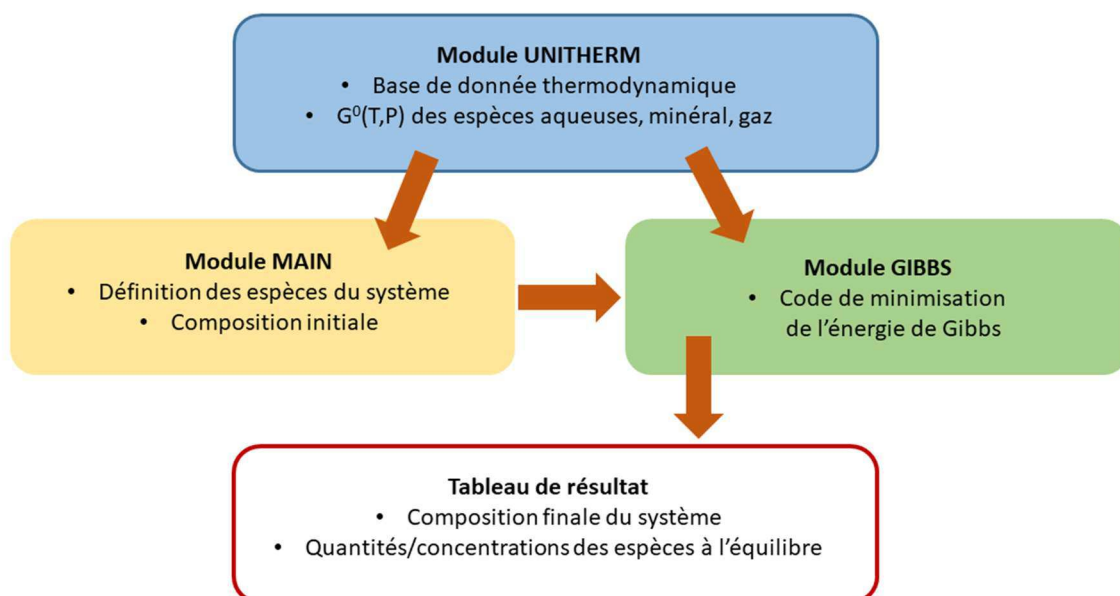


Fig. 2.24. Schéma de fonctionnement de HCh et interaction de ses différents modules entre eux pour la modélisation d'un système chimique à l'équilibre.

espèces majoritaires, qu'elles soient solides, aqueuses ou gazeuses, selon différents paramètres (Eh-pH, $\log f_{O_2}$ -pH, $\log f_{O_2}$ -T,...). Le programme permet aussi d'y représenter les tampons minéraux classiques de géochimie. Néanmoins, contrairement à HCh, ce code utilise l'affinité chimique d'un système considéré et pas son énergie de Gibbs, en se basant sur l'annulation de cette affinité lorsque ce système est à l'équilibre, ce qui peut aboutir à l'obtention d'états métastables (cf. Annexe IX). De plus, ce code est moins maniable que HCh pour le calcul d'équilibre thermodynamique avec un grand nombre d'espèces chimiques, ainsi que pour l'ajout de nouvelles espèces et la détermination de leur énergie de Gibbs (permis avec le module OptimA dans le cas de HCh).

La prédiction de la densité d'un fluide est une donnée essentielle pour des expériences sur des fluides hydrothermaux, car elle est directement dépendante de la température et de la pression, mais aussi de la concentration en sel. Un modèle basé sur les équations d'état du système H_2O -NaCl, nommé SOWAT (Driesner, 2007; Driesner et Heinrich, 2007), permet de prévoir la densité du fluide en fonction de la fraction molaire en NaCl, de la température et de la pression. Pour des solutions autres que NaCl- H_2O , utilisées dans notre étude, une approximation de leurs densités par celles de solutions NaCl- H_2O contenant la même

concentration massique de sel a été faite. L'erreur maximale de cette approximation ne dépasse pas 10 % de la valeur totale de la densité du fluide aux conditions de température et de pression expérimentales considérées (Pokrovski et al., 2009).

2.6.2 Modèles thermodynamiques pour les espèces aqueuses

Si on considère l'équation (2. 31), les valeurs d'énergie de Gibbs d'une espèce aqueuse à T et P données sont définies telles que :

$$\Delta G_{i,T,P}^0 = \Delta G_{i,T_r,P_r}^0 - (T - T_r)S_{i,T_r,P_r}^0 + \int_{T_r}^T C_{p_i}(T)dT - T \int_{T_r}^T \left(\frac{C_{p_i}(T)}{T} \right) dT + \int_{P_r}^P V_i dP \quad (2. 39)$$

où $\Delta G_{i,T,P}^0$ est l'énergie libre de Gibbs de formation de l'espèce i à partir des éléments purs à la température et pression de référence T_r (298.15 K) et P_r (1 bar) ; S_{i,T_r,P_r}^0 l'entropie molaire de l'espèce i à T_r et P_r ; C_{p_i} capacité calorifique isobare de l'espèce i ; V_i le volume molaire de l'espèce i . A partir de toutes ces valeurs à T et P , il est donc possible de pouvoir remonter à la constante de réaction $K(T,P)$ d'une réaction.

Pour la phase aqueuse, différents modèles thermodynamiques sont utilisés pour prédire l'énergie de Gibbs standard des espèces chimiques à haute température et pression (détaillés dans la section 2.6.3) : le modèle HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers, 1981), le modèle RB (Ryzhenko, 1981; Bryzgalin et al., 1982), le modèle AD (Akinfiev et Diamond, 2003), le modèle de la densité (Anderson et al., 1991), et le modèle isocoulombique (Gu et al., 1994).

Pour les solides et les gaz, l'évolution de la capacité calorifique avec la température est décrite généralement comme :

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{\sqrt{T}} + eT^2 + fT^3 \quad (2. 40)$$

où a, b, c, d, e et f sont des coefficients indépendants de la température et T est la température en Kelvin. Le volume molaire V_i peut être considéré comme constant pour $P < 30$ kbar et $T < 800$ °C.

2.6.3 Modèles thermodynamiques des espèces aqueuses

Modèle de Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) :

Le modèle HKF est le plus répandu pour la majorité des espèces. C'est celui utilisé pour les bases de données SUPCRT92 (Helgeson, 1978; Helgeson et al., 1981; Johnson et al., 1992; Oelkers et al., 2009), largement utilisé par la communauté géochimique, est basé sur l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 G_{P,T} - G_{P_r,T_r}^0 = & -S_{P_r,T_r}^0(T - T_r) - c_1 \left(T \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right) + a_1(P - P_r) \\
 & + a_2 \ln \left(\frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \\
 & - c_2 \left(\left(\frac{1}{T - \Theta} \right) - \left(\frac{1}{T_r - \Theta} \right) \right) \left(\frac{\Theta - T}{\Theta} \right) \\
 & - \left(\frac{T}{\Theta^2} \right) \ln \left(\frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)} \right) \\
 & + \left(\frac{1}{T - \Theta} \right) \left(a_3(P - P_r) + a_4 \ln \left(\frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \right) + \omega \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \\
 & - \omega \left(\frac{1}{\varepsilon_{P_r,T_r}} - 1 \right) + \omega Y_{P_r,T_r}(T - T_r)
 \end{aligned} \tag{2. 41}$$

où G^0 est l'énergie de Gibbs standard et S^0 l'entropie standard de l'espèce aqueuse ; T_r est la température de référence égale à 298.15 K ; P_r est la pression de référence égale à 1 bar ; a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , c_1 , et c_2 sont des coefficients semi-empiriques du modèle, nommées paramètres HKF ; ω est le paramètre de solvation de Born de l'ion en phase aqueuse ; Ψ et Θ sont des constantes liées au solvant et valant respectivement 2,600 bar et 228 K ; ε est la constante diélectrique de l'eau ; Y est la dérivée de ε sur la température. La relation entre ces paramètres est résumée sur la Fig. 2.25.

Ce modèle a comme principal avantage le grand nombre de paramètres qui lui assure une grande flexibilité lors des régressions de données $G^0(T, P)$ expérimentales, mais aussi en utilisant des corrélations empiriques entres paramètres, établis pour des ions chargés ± 1 , ± 2 ,

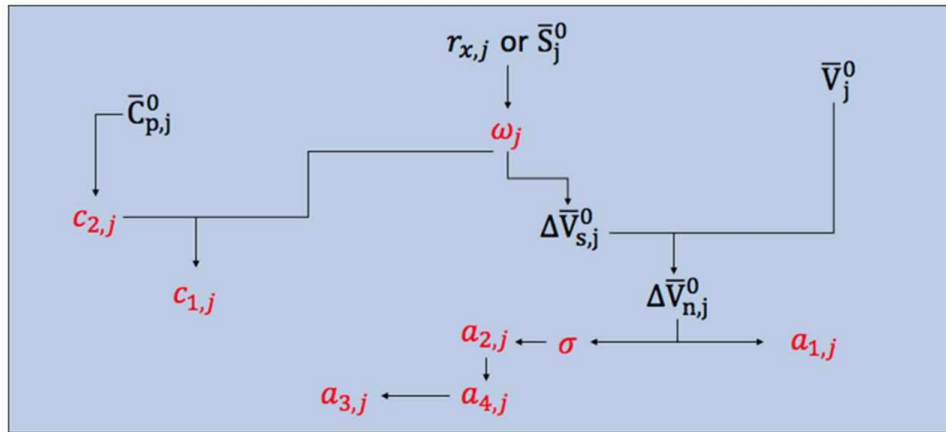


Fig. 2.25. Les constantes du modèle HKF et leurs relations : $\bar{C}_{p,j}^0$ la capacité molaire partielle de l'ion j , $\bar{V}_j^0$ le volume molaire partiel standard de l'ion j , $\Delta \bar{V}_{s,j}^0$ la contribution de solvation et $\Delta \bar{V}_{n,j}^0$ le volume de non-solvation de l'ion j , et $r_{x,j}$ le rayon cristallographique de l'ion j . D'après Sverjensky (2019).

et des espèces neutres inorganiques/organiques, tout en s'affranchissant de données expérimentales manquantes à haute température comme la capacité calorifique ou le volume molaire. Ce modèle permet aussi des extrapolations, jusqu'à des T - P de 1,600 °C et 40 kbar à partir des données révisées sur la constante diélectrique de l'eau (Sverjensky et al., 2014 ; Deep Earth Water model DEW model). Néanmoins, les incertitudes sur ces nombreux paramètres HKF sont difficiles à quantifier, notamment en raison des multiples corrélations utilisées pour les obtenir et d'un manque de données à haute T - P permettant de les connaître indépendamment des corrélations. De plus ce modèle s'applique particulièrement mal aux espèces neutres et aux espèces non-électrolytes volatiles, en raison de l'approche initiale du modèle utilisant le paramètre de solvation de Born ω , qui utilise la charge de l'ion modélisé (Plyasunov et Shock, 2001).

Modèle Akinfiev Diamond (AD) :

Le modèle de Akinfiev et Diamond (2003) est utilisé pour les espèces neutres, et notamment les espèces volatiles, comme $\text{H}_{2,\text{(aq)}}$, $\text{O}_{2,\text{(aq)}}$, $\text{H}_2\text{S}_{\text{(aq)}}$ et $\text{CO}_{2,\text{(aq)}}$. Plus récemment, il a aussi été étendu à des espèces neutres hydroxylées peu volatiles comme $\text{Ge}(\text{OH})_4$ (Akinfiev et al., 2015), ainsi que $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_3$ (Akinfiev et Plyasunov, 2014), ou encore $\text{Ta}(\text{OH})_5$ et $\text{Nb}(\text{OH})_5$ (Akinfiev et al., 2020).

$$g_{aq}^0(T, P) = g_g^0(T) - RT \ln N_w + (1 - \xi) RT \ln f_1^0 + RT \xi \ln \left(\frac{\bar{R}T}{M_w \rho_1^0} \right) + RT \rho_1^0 \left(a + b \sqrt{\frac{10^3}{T}} \right) \quad (2.42)$$

où $g_g^0(T)$ est l'énergie libre standard de Gibbs des espèces à l'état de gaz idéal ; M_w est la masse molaire de l'eau avec $M_w = 18.0152 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_w = 1,000/M_w \text{ mol}$; f_1^0 et ρ_1^0 les fugacités (en bar) et la densité (en g.cm^{-3}) de l'eau pure (H_2O) à T et P donnés ; $R = 1.9872 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\bar{R} = 83.144 \text{ cm}^3.\text{bar.mol.K}^{-1}$ sont les constantes des gaz ; a , b et ξ sont des termes empiriques indépendants de T et P .

L'avantage principal de cette méthode est son utilisation pour les espèces neutres et volatiles, qui correspond comme on l'a vu plus haut à une limitation du modèle HKF, avec une application possible dans une large gamme de température ($>500 \text{ }^\circ\text{C}$), et pour des faibles densités de fluide ($<0.5 \text{ g.cm}^{-3}$). Néanmoins la valeur de $g_g^0(T)$ est difficilement accessible pour la plupart des complexes métalliques, et nécessite notamment la connaissance de la capacité calorifique C_p en fonction de la température (Akinfiyev et al., 2015).

Modèle de Ryzhenko-Bryzgalin (RB) :

Le modèle de Ryzhenko et Bryzgalin (Ryzhenko, 1981; Bryzgalin et al., 1982) est basé sur la définition des complexes à partir des espèces qui les constituent, et ainsi sur leur constante de dissociation, selon l'équation :

$$pK_{T,P} = pK_{298K,1bar} \times \frac{298.15}{T(K)} + f(T, P) \times \left(\frac{zz}{a} \right)_{eff} \quad (2.43)$$

La fonction $f(T, P)$ est indépendante de l'espèce et est calculée à partir de la constante de dissociation de l'eau en fonction de T et P ; le paramètre $(zz/a)_{eff}$ est caractéristique du complexe considéré, avec $(zz/a)_{eff} = A + B/T(K)$, où les paramètres A et B sont des constantes indépendantes de la température et de la pression.

L'avantage principal de ce modèle est sa simplicité dans son expression et sa dépendance en fonction d'une constante d'équilibre d'une réaction. Il permet pour les espèces chargées une prédiction robuste jusqu'à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et 2 kbar . Cependant, le manque de

souplesse du modèle se fait sentir à partir de ~300 °C et sa paramétrisation robuste nécessite un ensemble de données de K sur une large gamme de T . Ce modèle est par exemple utilisé dans cette étude pour déterminer la solubilité du complexe chargé $\text{Au}(\text{HS})(\text{S}_3)^-$ dans des gammes allant jusqu'à 700 °C et 10 kbar (Pokrovski et al., 2015).

Modèle de la densité (DM) :

Ce modèle permet de prédire, à partir de données expérimentales et de la densité de l'eau, la solubilité de complexes selon l'équation :

$$\log K = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left(E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \log(\rho_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.44)$$

où A, B, C, D, E, F et G sont des constantes indépendantes de T et P , T est la température en Kelvin, et $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ est la densité de l'eau. Selon la gamme de T - P étudiée, les équations peuvent se simplifier selon :

$$\log K = A + \frac{B}{T} + E \log(\rho_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.45)$$

ou
$$\log K = A + \frac{B}{T} + \frac{F}{T} \log(\rho_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.46)$$

Le plus grand intérêt de ce modèle est son utilisation pour les fluides de faible densité, lorsque les points expérimentaux s'étalent sur une grande plage de température et de pression où la densité varie fortement. Ce modèle n'est malheureusement pas intégré dans HCh.

Modèle isocoulombique (IC)

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que lorsque la réaction admet des espèces similairement chargées des deux côtés de l'équation de la réaction, les changements de la capacité calorifique et de l'entropie sont faibles et ont tendance à s'annuler mutuellement. De fait la variation de l'énergie libre peut être considérée comme constante et indépendante de la température (Gu et al., 1994) :

$$\Delta G_T^0(T, P) = \Delta G_{T_r, P_r}^0 = -RT \ln K_T \quad (2.47)$$

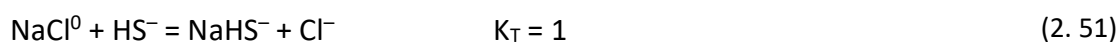
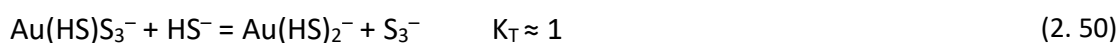
où ΔG_T^0 est l'énergie de la réaction à la température T, $\Delta G_{T_r}^0$ est l'énergie de la réaction à la température T_r de référence (298.15 K) et la pression de référence P_r (1 bar), et K_T est la constante de la réaction. On peut alors en déduire la constante de la réaction isocoulombique considérée :

$$\log K_T(T) = \frac{T_r}{T} \log K_{T_r} \quad (2.48)$$

Ce modèle s'applique donc uniquement dans le cas très particulier des réactions isocoulombiques. Néanmoins, il permet une extrapolation simple de données obtenues à basse température à beaucoup plus haute température, avec une bonne fiabilité. Ce modèle est par exemple utilisé dans notre étude dans le cas des complexes sulfurés de Mo d'après les résultats de Liu et al. (2020), basés sur l'extrapolation des données de Erickson et Helz (2000) obtenues à 25 °C, à des températures jusqu'à 300 °C d'après les réactions isocoulombiques suivantes :



Le principe isocoulombique a aussi été utilisé pour décrire les réactions entre $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ et $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ (équation (2.50) ; Pokrovski et al., 2015) et les réactions de formation des paires d'ions NaHS^0 , KHS^0 et NaHSO_4^0 , dont les constantes ont été prises comme égales à celle de NaCl^0 à toute T et P. à partir des réactions de formation de NaCl .



Ces constantes peuvent donc être incorporées de manière élégante dans la base UNITHERM de HCh en utilisant le modèle de RB avec $pK_{25^\circ\text{C},1b}^0 = 1$ et A et B=0.

2.6.4 Données thermodynamiques

Les sources de données thermodynamiques et les modèles utilisés dans nos calculs sont compilés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5. Sources de données thermodynamiques pour les espèces aqueuses et phases liquides et minérales considérées dans cette étude^a.

Espèces chimiques et phase	Modèle	Références
Espèces aqueuses		
H ₂ O, H ⁺ , OH ⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , NaCl ⁰ , NaOH ⁰ , KCl ⁰ , K ⁺ , KOH ⁰ , KSO ₄ ⁻ , KHSO ₄ ⁰ , NaHSO ₄ ⁰ , HS ⁻ , H ₂ S ₂ O ₃ ⁰ , HS ₂ O ₃ ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₃ ⁰ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , N ₂ ⁰	HKF	Jo92
NaSO ₄ ⁻	HKF	Po95
S _(2 to 8) ²⁻	HKF	Ba17
HCl ⁰	HKF	Ta97
H ₂ S ⁰ , SO ₂ ⁰ , H ₂ ⁰ , O ₂ ⁰	AD	Ak03
NaHS ⁰ , KHS ⁰ , NaHSO ₄ ⁰	IC/RB	Jo92 ^b
S ₈ ⁰ , S ₃ ⁻	HKF	PD15
Au ⁺ , AuHS ⁰ , Au(OH) ⁰ , Au(HS)₂⁻	HKF	Po14
Au(HS)(S₃)⁻	IC/RB	Po15
AuCl ₂ ⁻	DM	Zo18
PtCl ₄ ²⁻	DM	Ta19
Pt ²⁺ , PtOH ⁺ , PtO ⁰ , PtSO ₄ ⁰ , Pt(SO ₄) ₂ ²⁻ , Pt(SO ₄) ₃ ⁴⁻	HKF	SS98
Pt(HS) ₂ ⁰ , Pt(HS) ₃ ⁻	RB	GB93
Pt(HS) ₃ (S ₃) ₂ ⁻		Po21 ^c
Pt(HS)₄²⁻, Pt(HS)₂(S₃)₂²⁻		Ce travail
Pd ²⁺ , PdCl ⁺ , PdCl ₂ ⁰ , Pd(OH) ⁺ , PdO ⁰ , PdHO ₂ ⁻ , Pd(HS) ₂ , Pd(HS) ₃ ⁻ , PdOH(HS) ₃ ²⁻	HKF	Ta13
PdCl ₃ ⁻ , PdCl ₄ ²⁻		Ba14 ^c , Ta13 ^d
Pd(HS)₄²⁻, Pd(HS)₂(S₃)₂²⁻		Ce travail
MoO ₄ ²⁻ , HMoO ₄ ⁻	HKF	Sh97
MoS₄²⁻, MoOS₃²⁻, MoO₂S₂²⁻, MoO₃S²⁻	IC	Li20
MoS₂(S₃)₂⁰		Ce travail
Fe ²⁺ , FeOH ⁺ , FeO ₂ ⁻ , Fe(OH) ₂ ⁰ , Fe(OH) ₃ ⁻ , Fe ³⁺ , Fe(OH) ₂ ⁺ , FeO ⁺ , HFeO ₂ ⁰ , FeO ₂ ⁻ , FeOH ²⁺ , FeCl ²⁺	HKF	Sh97
FeCl ⁺ , FeCl ₂ ⁰	HKF	Sv97
FeCl ₄ ⁻	RB	Te09
Fe(OH) ₃ ⁰	RB	ZC86
Fe(OH) ₄ ⁻	RB	D99
Fe(HS)₂⁰, Fe(HS)(S₃)⁰		Ce travail

Solides et liquides

$S_{(s)}$, $S_{(l)}$, $K_2SO_{4(s)}$, $Na_2SO_{4(s)}$	Ch98
Pt, Au, MoS_2 , FeS, FeS_2 , $Fe_{0.875}S$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4	Ro95
PtS, PtS_2 , PdS, PdS_2	Kar07
Pd	Ba14

^a NT77 - Nikolaeva et Tselodub, 1977; KP81 - Khodakovsky et Petaev, 1981; ZC86 - Zeng et Chen, 1986; Jo92 - Johnson et al., 1992; GB93 - Gammons et Bloom, 1993; Ro95 - Robie et al., 1995; Po95, Po14, Po15 - Pokrovski et al., 1995, 2014, 2015b; Sh97 - Shock et al., 1997; Ta97, Ta13, Ta15, Ta19 - Tagirov et al., 1997, 2013, 2015, 2019; CH98 - Chase Jr, 1998; SS98 - Sassani et Shock, 1998; D99 - Diakonov et al., 1999; AD03 - Akinfiev et Diamond, 2003; Kar07 - Karzhavin, 2007; Te09 - Testemale et al., 2009; Ba14 - Bazarkina et al., 2014; PD15 - Pokrovski et Dubessy, 2015; Ba17 - Barré et al., 2017; Zo18 - Zotov et al., 2018; Li20 - Liu et al., 2020; Po21 - Pokrovski et al., 2021.

^b La constante de formation [cation + ligand = paire d'ion] est prise comme égale, respectivement, à celle de $NaCl^0$, KCl^0 et $KHSO_4^0$ de Johnson et al. (1992).

^c l'énergie de Gibbs est calculée à partir de constantes de réactions à 300 °C d'après l'équation (2.38).

^d référence utilisée pour des températures < 300 °C.

Les espèces aqueuses dominantes des métaux dans nos systèmes expérimentaux soufrés sont surlignées en gras.

En particulier, le choix des données thermodynamiques pour les phases solides de sulfures de platine et de palladium (PtS, PtS_2 , PdS) s'est porté sur les données proposées par l'étude de Karzhavin (2007) plutôt que celles proposées par Sassani et Shock (1998). Dans son étude Karzhavin (2007) a réalisé un travail de recensement des données thermodynamiques existantes non seulement pour les sulfures de platine et de palladium, mais aussi pour les tellures et les sélénures de ces métaux. Les possibilités de corrélations entre les données thermodynamiques de ces différentes espèces lui a ainsi permis de compenser des incertitudes qui peuvent exister en particulier sur les données thermodynamiques de PdS et PtS_2 . Néanmoins, les valeurs d'énergie de Gibbs G^0 obtenues avec les données de Karzhavin (2007) restent proches de celles obtenues avec les données de Sassani et Shock (1998), avec une différence $G^0(Kar07)(T,P) - G^0(SS98)(T,P)$ qui vaut en moyenne pour la gamme de température 25–300 °C à la pression de 500 bar 1.5, –1.3 et –5.5 kJ/mol pour les espèces PtS, PtS_2 et PdS respectivement. La phase PdS est celle qui présente les plus de disparité dans ses données thermodynamiques et un travail de revue des données existantes sur ce solide a été mené dans l'étude Bazarkina et al. (2014), où de nouvelles données pour cette espèce ont été proposées. Néanmoins, les incertitudes sur les données qui y sont avancées sont importantes, et leur choix s'est plutôt justifié par un besoin de cohérence entre leurs données pour les solides PdO et PdS utilisés dans leur étude. Les données de Tagirov et al. (2013) pour PdS

paraissent quant à elles à éviter, en raison de la valeur de $\Delta G_{i,T_r,P_r}^0$ qui paraît au moins 10 kJ/mol inférieure (–82 kJ/mol) par rapport à celle des autres études considérées ici (–72 kJ/mol, Kar07; –67 kJ/mol, SS98 ; –68 kJ/mol, Ba14), ce qui correspond à une surestimation des constantes de réaction de solubilité de PdS avec cette référence de presque un ordre de grandeur.

2.6.5 Limites de modélisation des espèces sulfurées à haute température

Dans tous les systèmes riches en sulfure, la connaissance de la constante de dissociation de H_2S ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{HS}^- + \text{H}^+$; K_1) joue un rôle essentiel dans l'estimation du pH et l'interprétation de la spéciation (Tableau 2.6). Sa valeur a été déterminée expérimentalement jusqu'à 350 °C à P_{sat} par spectroscopie UV-visible (Suleimenov et Seward, 1997). Pour des modélisations au-delà de 350 °C, les projections théoriques possèdent alors une incertitude croissante avec la température. Ces incertitudes n'ont pas d'impact significatif dans nos conditions expérimentales de température et de pression (<300 °C et <600 bar). Cependant, si on considère des pH basiques, la seconde constante de dissociation de H_2S peut être à prendre en compte ($\text{HS}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}^+$; K_2), alors que celle-ci est mal connue dans nos conditions expérimentales. Les ions S^{2-} pourraient en effet jouer un rôle de ligands pour les cations métalliques, avec une affinité importante pour ceux-ci étant donné leur importante charge (–2). La valeur de $\text{p}K_2$ est donnée comme étant d'environ 17 à 25 °C (Giggenbach, 1971; Meyer et al., 1983; Schoonen et Barnes, 1988; Phillips et Phillips, 2000; May et al., 2018), ce qui se trouve à des pH très supérieurs aux pH des solutions hydrothermales de nos expériences ($3 < \text{pH} < 9$). En particulier, le travail de Phillips et Phillips (2000) propose une projection inattendue de cette valeur à plus haute température : celle-ci diminue lorsque la température augmente et est estimée à ~11–12 dans l'intervalle 200–300 °C. Ainsi à des $\text{pH} > 9$ –10 il pourrait sembler envisageable d'avoir ce type de ligands en solution à des concentrations suffisantes pour jouer un rôle dans la complexation des métaux chalcophiles (Fig. 2.26a). Cependant, les prédictions de Phillips et Phillips vont contre les tendances générales de réactions de dissociation en fonction de la température et demandent à être validées par des mesures directes. En attendant, nous avons adopté dans notre travail le schéma classique de spéciation du sulfure d'hydrogène, avec seulement la première constante ($\text{p}K_1$; Fig. 2.26b).

Tableau 2.6. Valeurs de la première constante de dissociation de H_2S en fonction de la température et de la pression à des valeurs types de nos expériences pour la réaction : $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{HS}^- + \text{H}^+$.

T, °C	P, bar	pK ₁
25	1	7.0
50	100	6.7
100	300	6.4
200	500	6.4
250	500	6.7
300	500	7.1

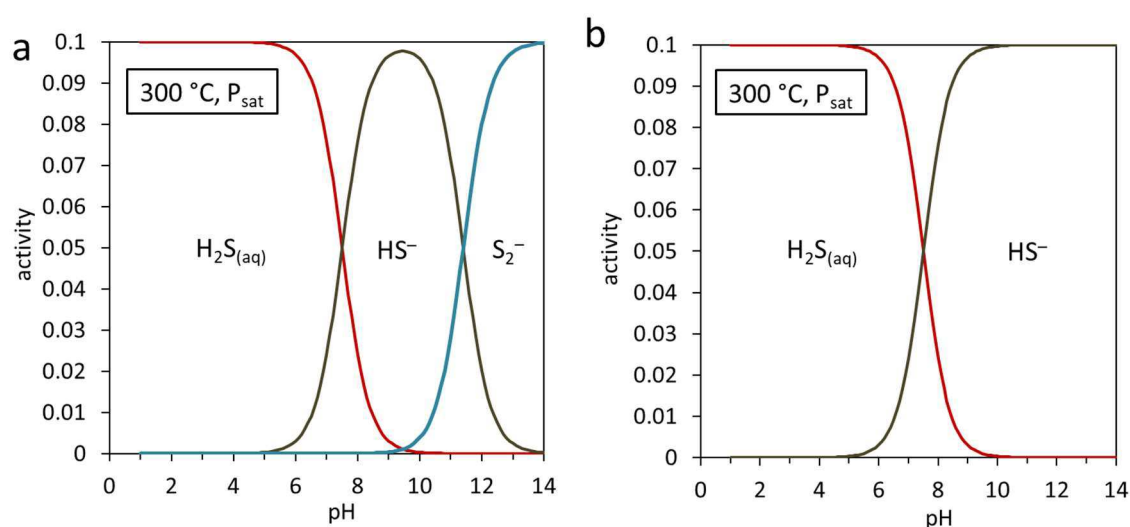


Fig. 2.26. Diagramme de prédominance présentant l'activité chimique des espèces sulfurées ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, HS^- , S_2^{2-}) **(a)** et ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, HS^-) **(b)** en fonction du pH dans une solution contenant 0.1 m de sulfures au total, à 300 °C et P_{sat} d'après les estimations de Phillips et Phillips (2000). Pour (a), l'activité de S_2^{2-} commence à avoir des valeurs du même ordre de grandeur que HS^- à partir de $\text{pH} > 9$.

2.6.6 Retraitement des données expérimentales de Gammons et Bloom (1993)

Une précédente étude réalisée par Gammons et Bloom (1993) présente des résultats sur la solubilité de PtS et PdS acquis aux températures de 200, 250 et 300 °C, et à la pression de vapeur saturante (P_{sat}), dans des solutions de NaHS-HCl (~1 m). Ainsi entre 10 et 15 échantillons ont été analysés par ces auteurs à chacune de ces températures, à des pH entre 6.5 et 8.3. Les tubes scellés étaient placés dans des autoclaves pendant une durée de 10 à 14 jours. Les concentrations en métaux étaient mesurées à l'ICP-MS par analyse directe des fluides à l'ouverture des tubes, après une dilution entre 3 et 10 fois. Les maxima de solubilité obtenus étaient de 11.1 ppm pour Pd, et 2.4 ppm pour Pt à 200 °C.

Néanmoins les méthodes de calculs thermodynamiques utilisées lors de la publication de leur étude ne permettent pas de pouvoir discriminer facilement la stœchiométrie des complexes obtenus ($\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ ou $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$). Des outils plus récents, tel que OptimA, utilisables avec le code HCh (cf. section 2.6.1) ont donc été utilisés dans notre étude pour retraiter ces données et pouvoir les comparer avec nos résultats sur la solubilité de Pt et Pd (cf. Chapitres 4 et 5). Ce retraitement de données nécessite un travail spécifique détaillé ici. Les expériences de Gammons et Bloom (1993) ayant été effectuées dans des autoclaves à l'équilibre liquide-vapeur, il a fallu prendre en compte dans notre modélisation cette phase gaz, en utilisant le coefficient de partition $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}=\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ bien connu ($\text{pK}(200\text{ }^\circ\text{C}, P_{\text{sat}})=-1.63$; $\text{pK}(250\text{ }^\circ\text{C}, P_{\text{sat}})=-1.57$; $\text{pK}(300\text{ }^\circ\text{C}, P_{\text{sat}})=-1.46$), qui contrôle la concentration en soufre en solution. La phase gaz a été modélisée avec HCh en introduisant un gaz inerte, ici Ar, dans le fichier d'input du système. La quantité de ce gaz a été ajustée en supposant qu'il y avait initialement 30 % de volume libre lors du chargement des réacteurs (information demandée directement à l'auteur Christopher Gammons). Ensuite le volume occupé par le fluide a été calculé en utilisant la densité du fluide à la température de l'expérience avec l'outil SOWAT (cf. section 2.6.1). La quantité de gaz Ar, correspondant au volume libre à la température considérée en utilisant la loi des gaz parfait ($PV=nRT$), est ajoutée, ce qui donne en concentration d'Ar : 3.10^{-2} m à $200\text{ }^\circ\text{C}$; 7.10^{-3} m à $250\text{ }^\circ\text{C}$, et 4.10^{-4} m à $300\text{ }^\circ\text{C}$. Le pourcentage de sulfure de la solution initiale qui passe dans la phase gazeuse est alors de : 5% à $300\text{ }^\circ\text{C}$, 8% à $250\text{ }^\circ\text{C}$, et 11% à $200\text{ }^\circ\text{C}$. Ces données montrent une diminution du pH prédit dans l'étude originale de ~ 0.6 , et donnent à $300\text{ }^\circ\text{C}$ et $250\text{ }^\circ\text{C}$ la présence de $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ comme complexe majoritaire en solution (cf. Chapitre 4).

Références

- Adamo C. and Barone V. (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158–6170.
- Akinfiev N. N. and Diamond L. W. (2003) Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 613–629.
- Akinfiev N. N. and Plyasunov A. V. (2014) Application of the Akinfiev–Diamond equation of state to neutral hydroxides of metalloids ($\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{As}(\text{OH})_3$) at infinite dilution in water over a wide range of the state parameters, including steam conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **126**, 338–351.
- Akinfiev N. N., Plyasunov A. V. and Pokrovski G. S. (2015) An equation of state for predicting the thermodynamic properties and vapour–liquid partitioning of aqueous $\text{Ge}(\text{OH})_4$ in a wide range of water densities. *Fluid Phase Equilibria* **392**, 74–83.
- Akinfiev N. N., Korzhinskaya V. S., Kotova N. P., Redkin A. F. and Zotov A. V. (2020) Niobium and tantalum in hydrothermal fluids: Thermodynamic description of hydroxide and hydroxofluoride complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **280**, 102–115.
- Aksenov V. L., Kuzmin A. Y., Purans J. and Tyutyunnikov S. I. (2001) EXAFS spectroscopy at synchrotron-radiation beams. *Phys. Part. Nucl.* **32**, 675–707.
- Anderson G. M., Castet S., Schott J. and Mesmer R. E. (1991) The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1769–1779.
- Barré G., Truche L., Bazarkina E. F., Michels R. and Dubessy J. (2017) First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* **462**, 1–14.
- Bazarkina E. F., Pokrovski G. S. and Hazemann J.-L. (2014) Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **146**, 107–131.
- Beer A. (1852) Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. *Ann Phys.* **162**, 78–88.
- Berendsen H. J. C., Grigera J. R. and Straatsma T. P. (1987) The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* **91**, 6269–6271.
- Bryzgalin O. V., Rafal'skiy R. P. and Rafal'skiy R. P. (1982) Estimation of instability constants for ore-element complexes at elevated temperature.
- Bühl M., Kabrede H., Diss R. and Wipff G. (2006) Effect of hydration on coordination properties of uranyl (VI) complexes. A first-principles molecular dynamics study. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6357–6368.
- Bühl M., Sieffert N., Golubnychiy V. and Wipff G. (2008) Density functional theory study of uranium (VI) aquo chloro complexes in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A* **112**, 2428–2436.
- Bunău O. and Joly Y. (2009) Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 345501.
- Bussi G., Donadio D. and Parrinello M. (2007) Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* **126**, 014101.
- Car R. and Parrinello M. (1985) Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471.
- Collins R., Kaner R., Russo P., Wold A. and Avignant D. (1979) High-pressure phase transformation of platinum sulfide. *Inorg. Chem.* **18**, 727–729.
- Dembowski J., Marosi L. and Essig M. (1993) Platinum disulfide by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **2**, 133–137.

- Diakonov I. I., Schott J., Martin F., Harrichourry J.-C. and Escalier J. (1999) Iron (III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study and modelling: part 1. Hematite solubility from 60 to 300 °C in NaOH–NaCl solutions and thermodynamic properties of $\text{Fe}(\text{OH})_4^{4-}(\text{aq})$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2247–2261.
- Dick J. M. (2019) CHNOSZ: Thermodynamic calculations and diagrams for geochemistry. *Front. Earth Sci.* **7**, 180.
- Driesner T. (2007) The system H_2O –NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000°C, 1 to 5000bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4902–4919.
- Driesner T. and Heinrich C. A. (2007) The system H_2O –NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1000 °C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4880–4901.
- Elding L. I. (1972a) Palladium (II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium (II) chloro and bromo aqua complexes. *Inorganica Chim. Acta* **6**, 647–651.
- Elding L. I. (1972b) Palladium (II) halide complexes, II. Acid hydrolyses and halide anations of palladium (II) chloro and bromo aqua complexes. *Inorg. Chim. Acta* **6**, 683–688.
- Elding L. I. (1978) Stabilities of platinum (II) chloro and bromo complexes and kinetics for anation of the tetraaquaplatinum (II) ion by halides and thiocyanate. *Inorg. Chim. Acta* **28**, 255–262.
- Erickson B. E. and Helz G. R. (2000) Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters:: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1149–1158.
- Filimonova O. N., Tagirov B. R., Zotov A. V., Baranova N. N., Bychkova Y. V., Tyurin D. A., Chareev D. A. and Nickolsky M. S. (2021) The solubility of cooperite $\text{PtS}(\text{cr})$ at 25 – 450 °C, P_{sat} – 1000 bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **559**, 119968.
- Gammons C. H. and Bloom M. S. (1993) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2451–2467.
- Giggenbach W. (1971) Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide. *Inorg. Chem.* **10**, 1333–1338.
- Graves P. and Gardiner D. (1989) Practical Raman Spectroscopy. *Springer*.
- Gu Y., Gammons C. H. and Bloom M. S. (1994) A one-term extrapolation method for estimating equilibrium constants of aqueous reactions at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3545–3560.
- Hazemann J.-L., Proux O., Nassif V., Palancher H., Lahera E., Da Silva C., Brailard A., Testemale D., Diot M.-A., Alliot I., Del Net W., Manceau A., Gélébart F., Morand M., Dermigny Q. and Shukla A. (2009) High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline. *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 283–292.
- Helgeson H. C. (1978) *Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals.*, Kline Geology Laboratory, Yale University, New Haven.
- Helgeson H. C., Kirkham D. H. and Flowers G. C. (1981) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb. *Am. J. Sci.* **281**, 1249–1516.
- Heyes D. M. (1983) Molecular dynamics at constant pressure and temperature. *Chem. Phys.* **82**, 285–301.
- Johnson J. W., Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.* **18**, 899–947.
- Joly Y. (2001) X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B* **63**, 125120.

- Kamyshtny A., Gun J., Rizkov D., Voitsekovski T. and Lev O. (2007) Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 2395–2400.
- Karzhavin V. K. (2007) Sulfides, selenides, and tellurides of platinum and palladium: Estimation of thermodynamic properties. *Geochem. Int.* **45**, 931–937.
- Khodakovskiy I. L. and Petaev M. I. (1981) The Thermodynamic Properties and Origin of Osbornite, Sinoite, Carlsbergite and Daubreelite in Meteorites. In *Lunar and Planetary Science Conference* pp. 543–545.
- Kokh M. (2016) Rôle du CO₂ dans les transferts des métaux d'intérêt économique par les fluides géologiques. PhD Thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- Kokh M. A., Akinfiyev N. N., Pokrovskiy G. S., Salvi S. and Guillaume D. (2017) The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 433–466.
- Kühne T. D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V. V., Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R. Z., Schütt O., Schiffmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S., Bani-Hashemian M. H., Weber V., Borštnik U., Tallefumier M., Jakobovits A. S., Lazzaro A., Pabst H., Müller T., Schade R., Guidon M., Andermatt S., Holmberg N., Schenter G. K., Hehn A., Bussy A., Belleflamme F., Tabacchi G., Glöß A., Lass M., Bethune I., Mundy C. J., Plessl C., Watkins M., VandeVondele J., Krack M. and Hutter J. (2020) CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **152**, 194103.
- Li Y., Zhou S., Li J., Ma Y., Chen K., Wu Y. and Zhang Y. (2017) Experimental study of the decomposition of acetic acid under conditions relevant to deep reservoirs. *Appl. Geochem.* **84**, 306–313.
- Liu W., Etschmann B., Mei Y., Guan Q., Testemale D. and Brugger J. (2020) The role of sulfur in molybdenum transport in hydrothermal fluids: Insight from in situ synchrotron XAS experiments and molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **290**, 162–179.
- Llorens I., Lahera E., Delnet W., Proux O., Braillard A., Hazemann J.-L., Prat A., Testemale D., Dermigny Q., Gelebart F., Morand M., Shukla A., Bardou N., Ulrich O., Arnaud S., Berar J.-F., Boudet N., Caillot B., Chaurand P., Rose J., Doelsch E., Martin P. and Solari P. L. (2012) High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an x-ray absorption spectroscopy beamline. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 063104.
- May P. M., Batka D., Hefter G., Königsberger E. and Rowland D. (2018) Goodbye to S²⁻ in aqueous solution. *Chem. Commun.* **54**, 1980–1983.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W. and Brugger J. (2013) Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 45–64.
- Mei Y., Liu W., Sherman D. M. and Brugger J. (2014) Metal complexation and ion hydration in low density hydrothermal fluids: Ab initio molecular dynamics simulation of Cu(I) and Au(I) in chloride solutions (25–1000°C, 1–5000bar). *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 196–212.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Seward T. M., Testemale D. and Brugger J. (2015a) Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 128–145.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W., Etschmann B., Testemale D. and Brugger J. (2015b) Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600 °C): A thermodynamic model derived from ab initio molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **150**, 265–284.

- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Testemale D. and Brugger J. (2016) Speciation and thermodynamic properties of zinc in sulfur-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **179**, 32–52.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2018) The dissociation mechanism and thermodynamic properties of HCl(aq) in hydrothermal fluids (to 700 °C, 60 kbar) by ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **226**, 84–106.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2020) Gold solubility in alkaline and ammonia-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **291**, 62–78.
- Meyer B., Ward K., Koshlap K. and Peter L. (1983) Second dissociation constant of hydrogen sulfide. *Inorg. Chem.* **22**, 2345–2346.
- Neese F. (2018) Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8**, e1327.
- Neese F. (2012) The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78.
- Newville M. (2001) IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Rad.* **8**, 322–324.
- Newville M., Liviš P., Yacoby Š Y., Rehr J. J. and Stern E. A. (1993) Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. *Phys. Rev. B* **47**, 14126.
- Oelkers E. H., Benezeth P. and Pokrovski G. S. (2009) Thermodynamic Databases for Water-Rock Interaction. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 1–46.
- Pan P. and Wood S. A. (1994) Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions: II. Results at 200° to 350°C and saturated vapor pressure. *Miner. Deposita* **29**, 373–390.
- Passaretti J. D., Kaner R. B., Kershaw R. and Wold A. (1981) Synthesis of poorly crystallized platinum metal dichalcogenides. *Inorg. Chem.* **20**, 501–503.
- Pawlak Z. (1999) Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in environmental samples. *Talanta* **48**, 347–353.
- Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865.
- Perdew J. P. and Levy M. (1997) Comment on “Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue.” *Phys. Rev. B* **56**, 16021.
- Phillips D. J. and Phillips S. L. (2000) High Temperature Dissociation Constants of HS⁻ and the Standard Thermodynamic Values for S²⁻. *J. Chem. Eng. Data* **45**, 981–987.
- Plyasunov A. V. and Shock E. L. (2001) Correlation strategy for determining the parameters of the revised Helgeson-Kirkham-Flowers model for aqueous nonelectrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3879–3900.
- Pokrovski G. S., Schott J. and Sergeyev A. S. (1995) Experimental determination of the stability constants of NaSO₄⁻ and NaB(OH)₄⁰ in hydrothermal solutions using a new high-temperature sodium-selective glass electrode — Implications for boron isotopic fractionation. *Chem. Geol.* **124**, 253–265.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Yu., Roux J., Hazemann J.-L., Petdang A., Tella M. and Testemale D. (2006) Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4196–4214.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Yu. and Harrichoury J.-C. (2008) The effect of sulfur on vapor–liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **266**, 345–362.
- Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Hazemann J.-L. and Proux O. (2009) A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5406–5427.

- Pokrovski G. S., Akinfiyev N. N., Borisova A. Y., Zotov A. V. and Kouzmanov K. (2014) Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **402**, 9–70.
- Pokrovski G. S. and Dubessy J. (2015) Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 298–309.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Guillaume D., Borisova A. Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A. P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A. M., Boiron M.-C. and Dubessy J. (2015) Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 13484–13489.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Proux O., Hazemann J.-L., Bazarkina E. F., Testemale D., Escoda C., Boiron M.-C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., de Parseval P. and Thibaut M. (2019) The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system. *Ore Geol. Rev.* **109**, 545–563.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E. F., Borisova A. Y., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Ferlat G. and Saitta A. M. (2021) The trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2109768118.
- Proux O., Biquard X., Lahera E., Menthonnex J. J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trivison P., Kapoujyan G., Perroux G., Taunier P., Grand D., Jeantet P., Deleglise M., Roux Jp. and Hazemann J.-L. (2005) FAME A New Beamline for XRay Absorption Investigations of VeryDiluted Systems of Environmental, Material and Biological Interests. *Phys. Scr.*, 970.
- Proux O., Lahera E., Del Net W., Kieffer I., Rovezzi M., Testemale D., Irar M., Thomas S., Aguilar-Tapia A., Bazarkina E. F., Prat A., Tella M., Auffan M., Rose J. and Hazemann J.-L. (2017) High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-Ray Absorption Spectroscopy: A Powerful New Structural Tool in Environmental Biogeochemistry Sciences. *J. Environ. Qual.* **46**, 1146–1157.
- Quemet A. (2012) Contribution à la compréhension des réactions ion gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS: application à la résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques. PhD Thesis, Evry-Val d'Essonne.
- Rau H., Kutty T. R. N. and Guedes de Carvalho J. R. F. (1973) High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities. *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 291–302.
- Ravel B. and Newville M. (2005) *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541.
- Raymahashay B. C. and Holland H. D. (1969) Redox reactions accompanying hydrothermal wall rock alteration. *Econ. Geol.* **64**, 291–305.
- Renders P. J. and Seward T. M. (1989) The stability of hydrosulphido- and sulphido-complexes of Au (I) and Ag (I) at 25 C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 245–253.
- Resat H. and Mezei M. (1993) Studies on free energy calculations. I. Thermodynamic integration using a polynomial path. *J. Chem. Phys.* **99**, 6052–6061.
- Robie R. A., Hemingway B. S. and Survey (U.S.) G. (1995) *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures.*, U.S. Government Printing Office.
- Ryzhenko B. N. (1981) Equilibrium thermodynamics in hydrothermal solutions (in Russian).
- Sanders C. I. and Martin Jr D. S. (1961) Acid Hydrolysis of $[PtCl_4]^-$ and $[PtCl_3(H_2O)]^-$. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 807–810.
- Sassani D. C. and Shock E. L. (1998) Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2643–2671.
- Schoonen M. A. A. and Barnes H. L. (1988) An approximation of the second dissociation constant for H_2S . *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 649–654.

- Seward T. M. (1973) Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 379–399.
- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M. and Sverjensky D. A. (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 907–950.
- Shvarov Yu. V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochem. Int.* **46**, 834–839.
- Shvarov Y. (2015) A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Appl. Geochem.* **55**, 17–27.
- Smith D. E. and Dang L. X. (1994) Computer simulations of NaCl association in polarizable water. *J. Chem. Phys.* **100**, 3757–3766.
- Sprík M. and Ciccotti G. (1998) Free energy from constrained molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **109**, 7737–7744.
- Steudel R. and Chivers T. (2019) The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 3279–3319.
- Suleimenov O. M. and Seward T. M. (1997) A spectrophotometric study of hydrogen sulphide ionisation in aqueous solutions to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5187–5198.
- Sverjensky D. A., Harrison B. and Azzolini D. (2014) Water in the deep Earth: the dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60 kb and 1200 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **129**, 125–145.
- Sverjensky D. A. (2019) Thermodynamic modelling of fluids from surficial to mantle conditions. *J. Geol. Soc.* **176**, 348–374.
- Tagirov B. R., Zotov A. V. and Akinfiev N. N. (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl°(aq). *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4267–4280.
- Tagirov B. R. and Baranova N. N. (2009) The state of palladium in sulfide hydrothermal solutions: Experimental solubility study. *Geochem. Int.* **47**, 1234–1242.
- Tagirov B. R., Baranova N. N., Zotov A. V., Akinfiev N. N., Polotnyanko N. A., Shikina N. D., Koroleva L. A., Shvarov Y. V. and Bastrakov E. N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta* **117**, 348–373.
- Tagirov B. R., Baranova N. N. and Bychkova Ya. V. (2015) Thermodynamic properties of platinum chloride complexes in aqueous solutions: Derivation of consistent parameters from literature data and experiments on Pt(cr) solubility at 400–475°C and 1 kbar. *Geochem. Int.* **53**, 327–340.
- Tagirov B. R., Filimonova O. N., Trigub A. L., Akinfiev N. N., Nickolsky M. S., Kvashnina K. O., Chareev D. A. and Zotov A. V. (2019) Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: Insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **254**, 86–101.
- Testemale D., Argoud R., Geaymond O. and Hazemann J.-L. (2005) High pressure/high temperature cell for x-ray absorption and scattering techniques. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 043905.
- Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann B. and Hazemann J.-L. (2009) In-situ X-ray absorption study of Iron(II) speciation in brines up to supercritical conditions. *Chem. Geol.* **264**, 295–310.
- Testemale D., Prat A., Lahera E. and Hazemann J.-L. (2016) Novel high-pressure windows made of glass-like carbon for x-ray analysis. *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 075115.
- Trofimov B. A., Sinegovskaya L. M. and Gusarova N. K. (2009) Vibrations of the S–S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: a structural guide. *J. Sulfur Chem.* **30**, 518–554.

- Velásquez G., Béziat D., Salvi S., Siebenaller L., Borisova A. Y., Pokrovski G. S. and De Parseval P. (2014) Formation and Deformation of Pyrite and Implications for Gold Mineralization in the El Callao District, Venezuela. *Econ. Geol.* **109**, 457–486.
- Wood S. A., Mountain B. W. and Pan P. (1992) The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold; recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions. *Can. Mineral.* **30**, 955–982.
- Yamamoto H., Tanaka S., Nagai T. and Takei T. (1964) Electrochemistry of platinum group metals. II. *Reduct. PtCl* **6**, 43–48.
- Zeng Y., Ai R. and Chen Y. (1986) Determination of solubility of Fe_2O_3 in dilute aqueous solutions at 300°C and 10 MPa—Appending a discussion about the transporting form of iron in hydrothermal solutions. *Sci. China Ser. B-Chem. Biol. Agric. Med. Earth Sci.* **29**, 1221–1232.
- Zotov A. V., Kuzmin N. N., Reukov V. L. and Tagirov B. R. (2018) Stability of AuCl_2^- from 25 to 1000° C at Pressures to 5000 bar and Consequences for Hydrothermal Gold Mobilization. *Minerals* **8**, 286.

Chapitre 3

Exploration du platine avec la spectroscopie
d'absorption des rayons X de haute-
résolution

- 3.1 Résumé en français de l'article : « Exploring platinum using high-energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy » par C. Laskar, E. F. Bazarkina, M. A. Kokh, J.-L. Hazemann, S. Foulon, O. Leynaud, E. Desmaele, et G. S. Pokrovski, soumis à *European Journal of Mineralogy* le 8 décembre 2021.

Les approches synchrotron, notamment avec la technique de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) et, plus récemment, la spectroscopie d'absorption de rayons X en haute résolution (HR-XAS), offrent aujourd'hui un outil exceptionnel pour caractériser à l'échelle moléculaire des complexes chimiques dans divers types d'échantillons synthétiques et naturels, solides, aqueux ou gazeux (i.e. degré d'oxydation de l'atome absorbeur, nature et nombre de ligands qui l'entourent, géométrie et symétrie des complexes, le degré de désordre structural et thermique). En particulier, l'utilisation de cette méthode à des températures et pressions élevées pour les fluides hydrothermaux est devenue possible grâce au réacteur hydrothermal développé sur les lignes de lumière FAME et FAME-UHD à l'ESRF. Ce dispositif s'est avéré essentiel dans l'étude que nous avons réalisée sur les complexes formés par le platine avec le soufre en solution hydrothermale, présentée dans le Chapitre 4. Néanmoins, afin de pouvoir mener à bien ce travail expérimental sur les fluides hydrothermaux porteurs de platine, il était nécessaire d'effectuer, dans un premier temps, un travail de caractérisation de composés de référence de cet élément afin d'établir des calibrations robustes du signal XANES (*X-ray absorption near edge spectroscopy*) pour le degré redox et la coordination de Pt, et ainsi valider l'analyse quantitative EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) des paramètres structuraux des complexes aqueux. En particulier, dans le cas de notre étude, la spectroscopie de haute résolution a été utilisée, et celle-ci n'avait jamais été validée sur l'ensemble de composés de référence du platine. En outre, l'impact potentiel du mode HR sur l'analyse de spectres EXAFS est particulièrement méconnu.

Dans notre article soumis à EJM présenté dans ce chapitre, un travail détaillé a été effectué sur un ensemble de références de composés du platine suivants : Pt^0 , $\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$, $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$, $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}^{\text{II}}$, qui offre une grande variété des environnements atomiques du platine (Fig. 3.1). Ceux-ci ont été analysés à température et pression ambiantes lors de 2 séries d'expériences réalisées sur deux lignes de lumière à l'ESRF, FAME et FAME-UHD, respectivement en résolution classique et en haute résolution, et à la fois en mode de transmission et de fluorescence. Il faut noter que les standards soufrés ne

peuvent pas être obtenus commercialement dans des puretés et des cristallinités acceptables. Par conséquent, dans notre étude ces composés ont dû être synthétisés au laboratoire, puis caractérisés afin de vérifier leur pureté et cristallinité en utilisant diverses méthodes (DRX, UV-visible, IR, MEB-EDX). Dans cette étude nous avons élaboré des protocoles de synthèse pour les composés clés de sulfures de platine PtS et PtS₂, en phase hydrothermale et à l'état solide, ainsi que pour un composé présentant une deuxième couche de coordination autour de Pt composée d'atomes de soufre ((NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃, Fig. 3.1), qui pourrait servir de référence dans les complexes de Pt avec l'ion S₃⁻ (cf. Chapitre 4).

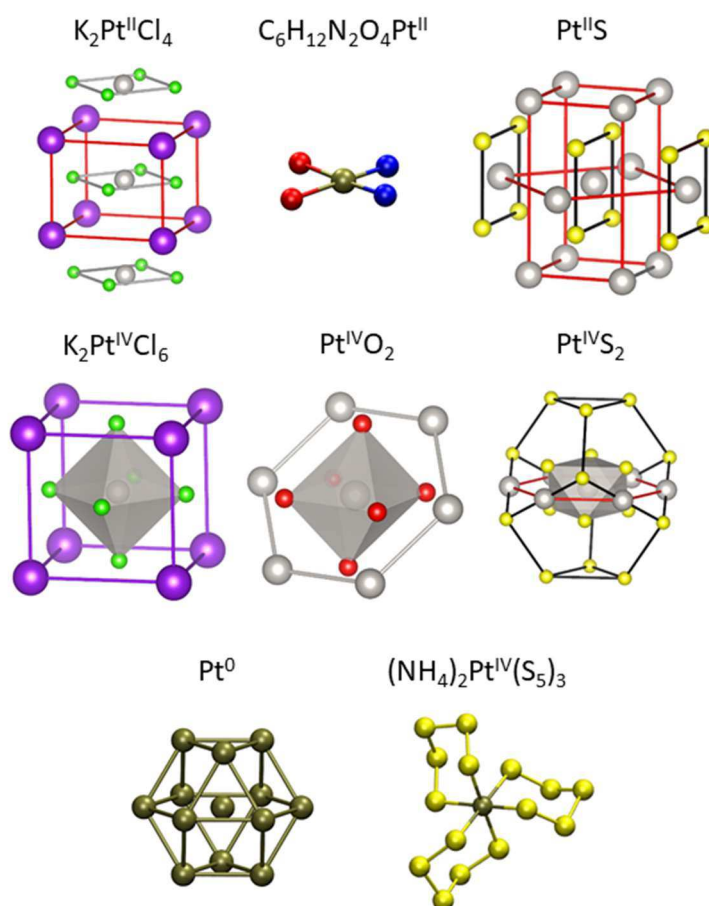


Fig. 3.1. Représentation des structures de la première couche de coordination de nos références solides. Les atomes représentés sont ceux pris en compte pour la modélisation EXAFS (Pt-gris, S-jaune, Cl-vert, O-rouge, K-violet, N-bleu). L'atome de Pt et les atomes de S des 3 cycles de l'ion Pt^{IV}(S₅)₃²⁻ adoptent une conformation de type chaise en 3D.

Leur analyse par spectroscopie d'absorption de rayons X a mis en évidence deux résultats principaux : i) le gain de la haute-résolution sur l'analyse XANES est important en terme de résolution en énergie entre les différents standards ainsi qu'en amplitude (Fig. 3.2A) ; ii) les analyses EXAFS en mode de fluorescence sur la ligne en haute résolution (FAME-UHD), ainsi qu'en transmission (i.e. résolution nominale) sont en bon accord avec les données cristallographiques connues de ces composés. Néanmoins, lorsque l'on s'intéresse en détail aux résultats des analyses EXAFS (Fig. 3.2B), il apparaît une différence systématique sur le facteur de réduction d'amplitude S_0^2 obtenu en fluorescence en haute résolution (HR), comparé à la résolution classique (transmission - TR et fluorescence - NR), avec une valeur moyenne de 1.0 ± 0.1 en HR contre 0.8 ± 0.1 en TR et NR pour l'ensemble des composés de référence. Ceci est dû à l'amplification des amplitudes EXAFS en mode HR, ce qui se répercute sur la détermination de S_0^2 (Fig. 3.2B). Par conséquent, notre travail souligne l'importance de passer des composés de référence en mode HR afin de réduire l'incertitude sur la détermination du nombre de voisins d'échantillons inconnus à partir de signaux HR-EXAFS, car ce nombre de voisins est directement proportionnel à la valeur de S_0^2 . Il faut noter que la différence de 0.2 en S_0^2 correspond à une différence de 0.8 à 1.2 environ en nombre d'atomes de soufre autour du Pt dans ses complexes aqueux de type $Pt^{II}S_4$ et $Pt^{IV}S_6$. Notre étude permettra ainsi de grandement améliorer la détermination de la stœchiométrie des complexes, et par conséquent de leur stabilité en solution, car ceux-ci contrôlent le transport du platine en milieu hydrothermal (cf. Chapitre 4 et 5).

En conclusion, l'analyse systématique d'un aussi grand nombre de composés de références, à la fois en haute résolution et en résolution classique, ainsi qu'en fluorescence et en transmission, avec la détermination de paramètres EXAFS plus précis est particulièrement originale. Notre étude permet une meilleure approche de la méthode d'absorption de rayons X en haute résolution pour de futurs utilisateurs. L'ensemble des spectres acquis a été incorporé dans une base de données de composés de référence en spectroscopie d'absorption X récemment mise en place en accès libre, nommée SSHADE, afin de rendre ces spectres disponibles pour toute la communauté :

[doi:10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_GP_20180208_001](https://doi.org/10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_GP_20180208_001) ;

[doi:10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_GP_20181107_001](https://doi.org/10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_GP_20181107_001) ;

[doi:10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_CL_20210211_001](https://doi.org/10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_CL_20210211_001).

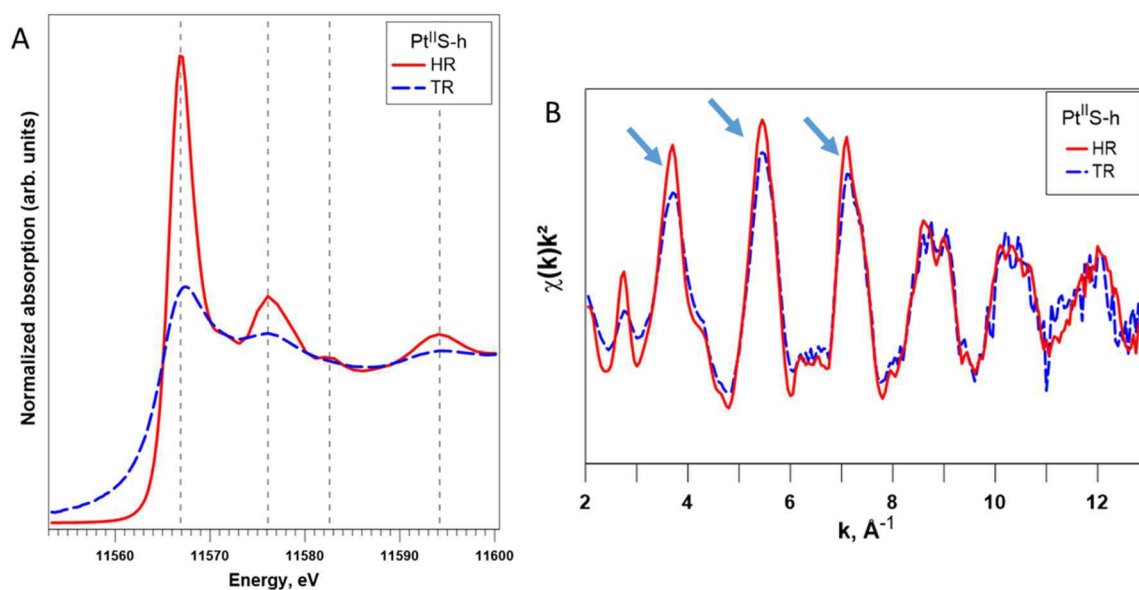


Fig. 3.2. Spectres normalisés du PtS (synthétisé par voie hydrothermale) au seuil d'absorption L_{III} du platine en fluorescence en haute-résolution (HR) et en transmission (TR), pour les parties XANES (A) et EXAFS (B). Dans le spectre XANES, le gain en amplitude pour la raie blanche est nettement visible en haute-résolution, ce qui permet notamment une plus grande précision dans la détermination de l'énergie de cette raie blanche ainsi que des pics après-seuil (indiqués par des lignes verticales en pointillé). Dans le spectre EXAFS, les amplitudes plus importantes observées en fluorescence haute-résolution comparées à celles obtenues en transmission sont indiquées par des flèches bleues. Ce sont ces amplitudes d'oscillations plus élevées pour un même composé qui vont être à l'origine d'une valeur plus grande de S_0^2 déduit des spectres HR.

Exploring platinum using high-energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy

Clément Laskar^{*1}, Elena F. Bazarkina^{2,5,6}, Maria A. Kokh^{1,7}, Jean-Louis Hazemann², Stéphane Foulon⁴, Olivier Leynaud², Elsa Desmaele³, and Gleb S. Pokrovski¹

¹Géosciences Environnement Toulouse (GET), UMR 5563, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Observatoire Midi-Pyrénées, Université Toulouse III Paul Sabatier, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

²Institut Néel, UPR 2940 CNRS, Grenoble, France Univ. Grenoble Alpes, 25, avenue des Martyrs, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

³École Normale Supérieure - PSL Research University, Département de Chimie, Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 8640 PASTEUR, 24, rue Lhomond, F-75005 Paris, France

⁴Université Toulouse III Paul Sabatier – CNRS UAR2599, 118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

⁵Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf, 400, Bautzner Landstraße, Dresden 01328, Germany

⁶Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, 35c2, Staromonetny Pereulok, 119017, Moscow, Russie

⁷Universität Potsdam, Institut für Geowissenschaften, Campus Golm, Haus 27, Karl-Liebknecht-Str. 24-25, D-14476 Potsdam, Germany

*Correspondence: Clément Laskar (clement.laskar@get.omp.eu; clement.laskar@gmail.com)

Abstract. Critical to interpreting platinum chemical speciation in technological and geological materials using X-ray absorption spectroscopy (XAS) is the availability of reference spectra of compounds with known Pt redox and coordination. Here we used both conventional XAS and high energy resolution fluorescence detection (HERFD) XAS to acquire high-quality spectra at the Pt L_{III}-edge. The obtained spectra include both X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectral regions for a large set of Pt-O-Cl-S compounds, such as platinum metal, platinum(II) sulfide cooperite Pt^{II}S, platinum(IV) disulfide Pt^{IV}S₂, ammonium tris(pentasulfido)platinum(IV) (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃, potassium tetrachloro-platinate(II) K₂Pt^{II}Cl₄, potassium hexachloro-platinate(IV) K₂Pt^{IV}Cl₆, platinum(IV) dioxide Pt^{IV}O₂, diammine(cyclobutane-1,1-dicarboxylato(2-)-O,O')platinum(II) carboplatin C₆H₁₂N₂O₄Pt^{II}, and K₂Pt^{II}Cl₄ and H₂Pt^{IV}Cl₆ aqueous solutions. Compared to conventional fluorescence (in total fluorescence yield, TFY) or transmission spectra, HERFD-XANES spectra present a significant gain in spectral resolution of the energy position, amplitude, and width of both the white-line and post-edge XANES features (for some well crystalline solids). This gain allows a more accurate distinction and quantification of Pt(II)/Pt(IV) redox and Cl vs S ligands in S and Cl-bearing solids and aqueous complexes. EXAFS spectra in all modes yield identical Pt-neighbor interatomic distances, which are in excellent agreement with available crystallographic values. However, transmission and conventional fluorescence spectra on one hand and HR-fluorescence spectra on the other hand yield distinct average amplitude reduction factor (S_0^2) values, 0.8 vs 1.0, respectively. This difference should be taken into account when deriving Pt coordination from EXAFS spectra of unknown Pt-bearing compounds or complexes. Our high-quality spectra contribute to the development of an open-access XAS database (SSHADE).

Keywords: platinum, sulfur, chloride, mineral synthesis, high energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy (HERFD-XAS), X-ray absorption near edge structure (XANES), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS).

1 Introduction

Platinum forms a variety of minerals (e.g., native platinum, cooperite PtS, sudovikovite PtSe₂, sperrylite PtAs₂) and synthetic phases (e.g., PtO₂, cisplatin Pt(NH₃)₂Cl₂, carboplatin C₆H₁₂N₂O₄Pt, K₂PtCl₄, K₂PtCl₆) largely used in industry (Jha et al., 2013; Kawde et al., 2015; Bingwa et al., 2020) and medicine (Loibl et al., 2018; Ghosh, 2019; Tutt et al., 2019). In these solids, platinum exists in at least three formal oxidation states (0, II, and IV), forming a variety of structures, from square-planar to dodecahedral (e.g., Fig. 1; Cotton et al., 1988). Platinum, being a trace metal in nature (0.8 ppb in the Earth's upper crust; Chen, 2016), also comes as isomorphic substitutions in major minerals (e.g., pyrite, chalcopyrite). In natural fluids and silicate and sulfide melts platinum forms aqueous complexes with the major inorganic ligands (O/OH, Cl, S) (Gammons and Bloom, 1993; Pan and Wood, 1994; Sassani and Shock, 1998; Bazarkina et al., 2014; Kokh et al., 2017; Tagirov et al., 2019; Filimonova et al., 2021a; Pokrovski et al., 2021a). Therefore, knowledge of Pt redox state and detailed structural environment at atomic scale in geological materials is required both to understand the behavior of platinum in natural systems and to optimize its use in numerous technological applications.

X-ray absorption spectroscopy (XAS) includes X-ray absorption near edge (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analyses. Being two parts of the same XAS spectra, the XANES provides information about the element oxidation state and coordination. Complementary to XANES, the EXAFS helps to identify and to quantify the ligands around this element in chemical complexes formed in solid, gaseous, liquid or aqueous phases (Huang et al., 1998; Ho et al., 2007; Bokarev et al., 2013; Penfold et al., 2013; Asakura and Tanaka, 2021). When applied to low Pt concentrations, conventional fluorescence measurements with the help of highly sensitive solid detectors has been widely used to study Pt in different phases and complexes using both XANES and EXAFS analyses (e.g., Peyrelade, 2005; Crowther, 2007; Gorczyca et al., 2014; Scholten et al., 2018). However, conventional fluorescence XAS is rather limited when discriminating among Pt^{II} vs Pt^{IV}, or between atomic neighbors (e.g., S vs Cl) in similar types of solids (e.g., PtS vs PtS₂) or complexes (e.g., Pt^{II} vs Pt^{IV}), or between atomic neighbors (e.g., S vs Cl) in similar types of solids (e.g., PtS vs PtS₂) or complexes (e.g., Pt(HS)_n vs PtCl_n; Filimonova et al., 2019, 2021b; Tagirov et al., 2019). Compared to conventional fluorescence XAS, HERFD spectroscopy is generally applied only to XANES analyses, for which

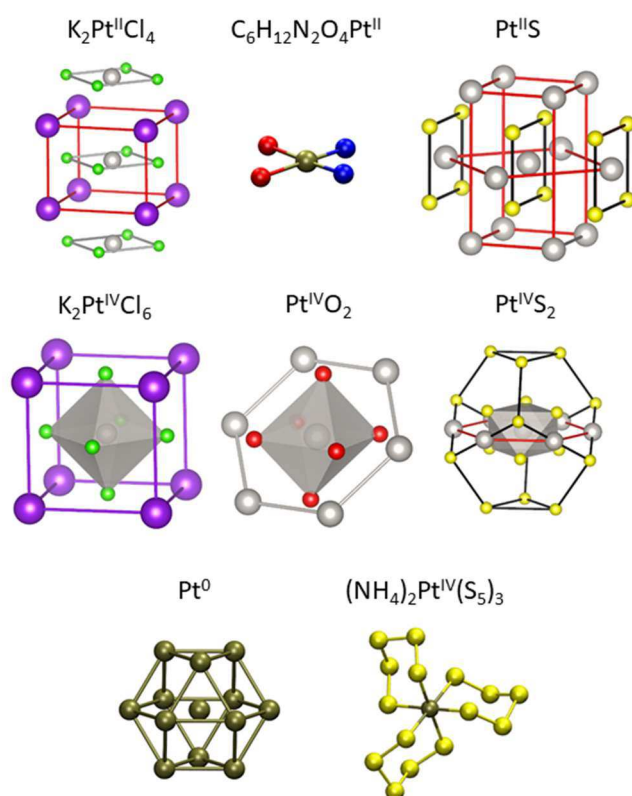


Fig. 1 Ball-and-stick structure representation of the nearest coordination shell of the solid references investigated in this study. Atoms shown are those taken into account in EXAFS modeling (Pt-grey, S-yellow, Cl-green, O-red, K-purple, N-blue). The Pt atom and the S atoms of the 3 cycles in $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3^{2-}$ ion adopt a chair-like conformation.

it presents numerous benefits: i) it enables a far better XANES peak definition and may reveal pre-edge and post-edge features that are poorly resolved (if detectable at all) in conventional mode (e.g., Galois et al., 2001; Isaure et al., 2020; Thomas et al., 2020; Pokrovski et al., 2021b); ii) it is more sensitive to light elements (e.g., H in Pt catalytic materials; Gorczyca et al., 2014) and more discriminative for neighbors with close atomic number (e.g., S vs Cl; Pokrovski et al., 2021c); iii) it allows elimination of unwanted fluorescence signals from other elements with edges close to that of Pt (Proux et al., 2017; Pokrovski et al., 2021a), such as tungsten (W-L_{II} edge; 11,544 eV), gold (Au-L_{III} edge; 11,919 eV), arsenic (As-K edge; 11,867 eV), tantalum (Ta-L_I edge; 11,682 eV) or rhenium (Re-L_{II} edge; 11,959 eV). To better estimate the accuracy and limitations of the HERFD-EXAFS especially for Pt-bearing materials which cannot be analyzed by the conventional XAS (i.e. material with high concentrations of W, Ta, W, Au, Re), additional studies are required.

The studies on Pt compounds using HERFD-XAS available in the literature have been devoted so far mostly to catalytic materials (Qureshi et al., 2019; Batista et al., 2020; Maurer et al., 2020; Piccolo et al., 2020) and remain virtually non-existent for geological samples. Furthermore, a straightforward interpretation of HERFD-XAS data requires spectra of reference compounds with known Pt atomic environment acquired at the same spectral resolution.

The goal of this study is to systematically analyze the EXAFS spectra of reference compounds of Pt solid phases and to examine them using both high-resolution (HR) and conventional XAS (transmission - TR, and nominal-resolution total fluorescence yield, TFY - NR) to compare both techniques and identify their advantages and limitations for Pt. The following solid references were analysed in this study: platinum metal Pt⁰, platinum(II) sulfide Pt^{II}S (cooperite), platinum(IV) disulfide Pt^{IV}S₂, potassium tetrachloroplatinate(II) K₂Pt^{II}Cl₄, potassium hexachloroplatinate(IV) K₂Pt^{IV}Cl₆, platinum(IV) dioxide Pt^{IV}O₂, and diammine(cyclobutane-1,1-dicarboxylato(2-)-O,O') platinum(II) C₆H₁₂N₂O₄Pt^{II} (carboplatin). Substantial work was done to synthesize pure references of PtS and PtS₂ in our laboratory. Additionally, ammonium tris(pentasulfido) platinum(IV) (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃ was also synthesized and examined to assess the potential of HR-XAS to detect 2nd shell sulfur atoms in polysulfide complexes that may be important carriers of chalcophile metals in hydrothermal fluids (Mei et al., 2013; Pokrovski and Dubessy, 2015; Pokrovski et al., 2009, 2021a,c). These solids are important for HERFD-XAS analyses of Pt in natural sulfide minerals of hydrothermal and magmatic origin that represent the major economic source of PGE (e.g., Cawthorn, 2005; Godel et al., 2007; Barnes et al., 2016; Holwell et al., 2017). Our results provide a systematic assessment of the advantages and limitations of HR-XAS for the study of platinum species and contribute to spectroscopic databases for Pt compounds (SSHADE database; Schmitt et al., 2018) that will help future synchrotron-based studies of this economically critical metal.

2 Materials and Methods

2.1 Experimental samples

The following Pt-bearing solids were purchased from chemical suppliers and, first, they were characterized: potassium platinum(II) chloride K₂PtCl₄ (Pt 46.0%, trace metal basis 99.9%, #61601032, Alfa Aesar), potassium platinum(IV) chloride K₂PtCl₆ (Pt 39.6%, #61600659,

Alfa Aesar), platinum(IV) dioxide PtO_2 (Pt 84.4% min, trace metal basis >99.95%, #R12B020, Alfa Aesar), platinum(IV) disulfide PtS_2 (Pt 74.8% min, #R22D024, Alfa Aesar), and diammine(cyclobutane-1,1-dicarboxylato(2-)-O,O')platinum “carboplatin” $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}$ (purity ≥95%, Cayman Chemical). Powder X-ray diffraction patterns of K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6 and PtO_2 corresponded to the pure crystalline compounds, but that of PtS_2 were highly problematic (see below). Therefore, the PtS_2 , and also commercially unavailable PtS and $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ compounds were synthesized in this study using the following chemicals: aqueous diammonium sulfide solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (40–44 wt%), sulfur powder (99.98%, Aldrich), chloroplatinic acid H_2PtCl_6 (0.38 wt% Pt, Aldrich), toluene, methanol, N,N-dimethylformamide (DMF), platinum black powder ($\leq 20 \mu\text{m}$, ≥99.97%, surface area $\geq 25 \text{ m}^2/\text{g}$, Aldrich), platinum metal powder (>99.9%, 325 mesh; ThermoFisher). The synthesis and characterization of the obtained compounds are briefly described as follows. Table 1 summarizes the investigated samples, their origin, and the XAS acquisition modes applied.

Table 1 The solid and aqueous reference compounds analysed by XAS in this study.

Solid	Origin	Beamline used	Mode	Conc, wt% Pt
Pt metal	GoodFellow (10 μm thickness, 99.95%)	FAME	TR	>99.9
		FAME-UHD	TR	>99.9
PtS-h	This study (hydrothermal)	FAME-UHD	HR+TR	1.1
PtS-s	This study (solid-state)	FAME	TR	3.6
PtS_2 -s	This study (solid-state)	FAME	TR	1.0
PtS_2 -c*	Thermofisher (not pure)	FAME-UHD	HR+TR	1.5
$(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$	This study	FAME-UHD	HR+TR	1.4
K_2PtCl_4	Thermofisher (99.9%)	FAME-UHD	HR+TR	0.9
K_2PtCl_4 aq	This study	FAME	NR+TR	0.3
K_2PtCl_6	Thermofisher	FAME-UHD	HR+TR	0.9
H_2PtCl_6 aq	This study	FAME	NR+TR	0.1
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}^{\text{II}}$	Cayman Chemical (≥95%)	FAME-UHD	HR+TR	1.1
PtO_2 -a	Thermofisher (99.95%)	FAME-UHD	HR+TR	1.1
PtO_2 -b	Thermofisher (99.95%)	FAME	TR	3.7

* mixture of amorphous PtS and elementary sulfur.

2.1.1 Synthetic PtS and PtS_2

The platinum sulfide (PtS) solid has been reported to be hydrothermally synthesized at acidic pH from a mixture of elemental Pt and S (Pan and Wood, 1994; Kokh et al., 2017), and by the solid-state synthesis in silica tubes at 750 °C (Collins et al., 1979) and 1000 °C (Gammons and Bloom, 1993). Platinum disulfide (PtS_2) has been hydrothermally synthesized at neutral

pH (Pan and Wood, 1994), in solid-state in silica tubes at 800 °C (Dembowski et al., 1993) and 1000 °C (Gammons and Bloom, 1993), and in a flow of H₂S with (NH₄)₂PtCl₆ as the reactant (Passaretti et al., 1981).

In this study, we used both hydrothermal and solid-state synthesis. Hydrothermal PtS (hereafter PtS-h) was obtained from stoichiometric quantities of platinum black powder and sulfur powder in 0.1 M NaOH in deionized water placed in a titanium (grade alloy VT-8) reactor at 450±5 °C and 500±20 bar for 11 days (Kokh et al., 2017). Solid-state PtS (hereafter PtS-s) was obtained by annealing of a slightly non-stoichiometric mixture of elemental platinum and sulfur powders (Pt/S ratio ~1.1; to compensate for the partial sulfur loss in the vapor phase; Rau et al., 1973), compacted at the bottom of a fused silica tube sealed under Ar atmosphere and placed in a horizontal furnace at 750 °C for 10 days. Note that compared to previous studies (Collins et al., 1979; Dembowski et al., 1993; Gammons and Bloom, 1993), in this study PtS and PtS₂ were synthesized by the solid-state method at lower temperatures (750 °C), thereby significantly reducing the risk of the silica tube break due to the pressure of S₂ (gas), that strongly increases with increasing temperature (e.g., 28 bar at 750 °C versus 40 bar at 800 °C; Rau et al., 1973). After the experiment, the tube was cooled down to room temperature at a rate of 100 °C/h by keeping it in the furnace switched off. Platinum disulfide PtS₂ was synthesized by the same solid-state method (with a Pt/S ratio of 1.0:2.3). Scanning electron microscopy (SEM) pictures of the obtained PtS and PtS₂, collected using a Tescan Vega 4 microscope in secondary electron mode, show small crystals (2–10 µm; Fig. 2a,b). X-ray diffraction patterns of both solids show a high crystallinity of the corresponding phases (Fig. 3), and small amounts (10±5%) of PtS₂ in the PtS solid likely due to minor sulfur excess in the synthesis.

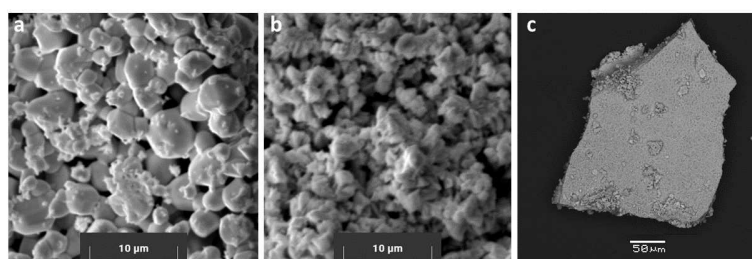


Fig. 2 SEM photomicrographs (in secondary electron mode) of Pt^{II}S (a), Pt^{IV}S₂ (b) and (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃ (c). The PtS grains have a tetrahedral shape. The PtS₂ grains are smaller and layered and do not display clear geometric shapes. The (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃ solid is an agglomerate of amorphous particles.

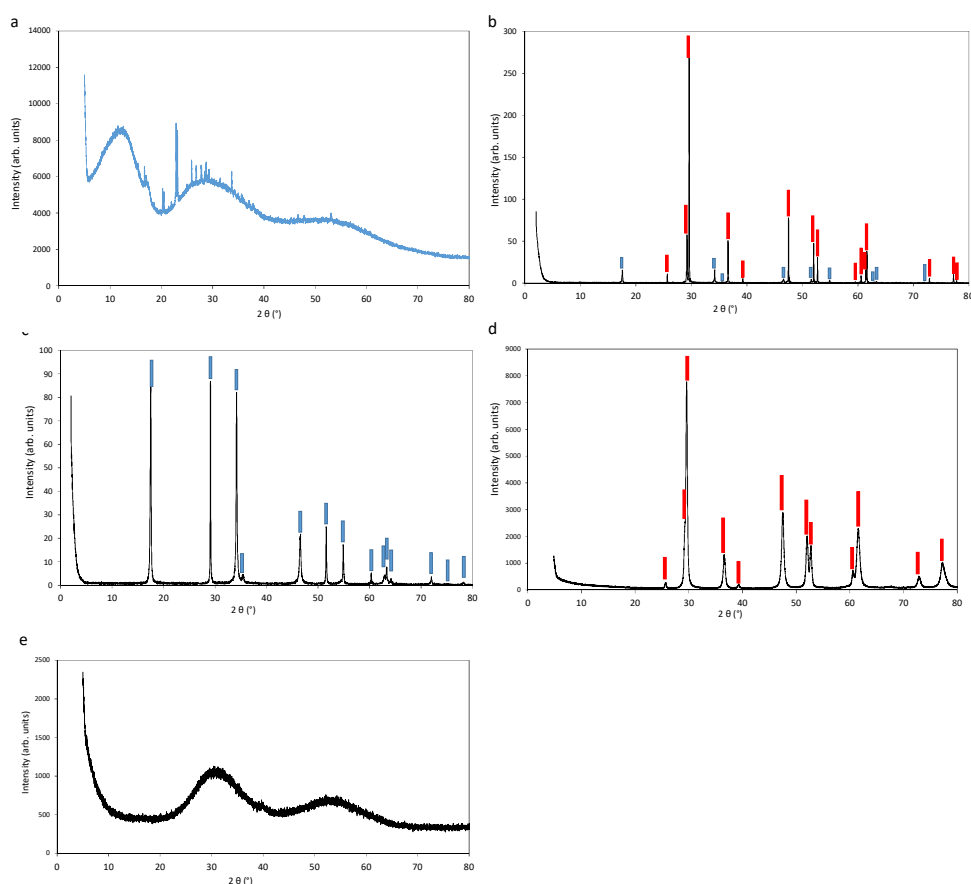


Fig. 3 Diffraction patterns of the synthesized $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$ (a), PtS-s (b), PtS₂-s (c), PtS-h (d), PtS₂-c (e) all in black. PtS and PtS₂ reference peaks are in red, and in blue, respectively. For (a) and (e), the spectral shape shows an amorphous pattern. For (b), (c) and (d), the solid is highly crystalline. For (a), the first “hill” observed ($2\theta \sim 13^\circ$) is close to the main XRD peaks of crystalline $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$, but the 2 other “hills” at higher angles are more difficult to constrain because they are wider and less intense and XRD peaks reported for the crystalline compound (Jones and Katz, 1969) are too numerous and weak. For (e), the two “hills” (at $2\theta \sim 30^\circ$ and $2\theta \sim 55^\circ$) are those of amorphous sulfur. In sample (b), small amount of PtS₂ was obtained in the synthesis in addition to PtS. There is some trace of residual elemental sulfur in (a).

2.1.2 Commercial PtS₂

Platinum disulfide of commercial origin (hereafter PtS₂-c, Pt 74.8% min, #R22D024, Alfa Aesar) was analyzed to check its purity and crystallinity. It was found to exhibit the XRD pattern of an amorphous compound (Fig. 3), similar to the XRD pattern of amorphous sulfur (Zhang et al., 2018). The Pt/S ratio in this solid was determined by dissolution: 25 mg of PtS₂-c powder was dispersed in 5 mL of hot aqua regia ($\sim 70^\circ\text{C}$; 2/3 HCl of 37 wt% + 1/3 HNO₃ of 69 wt%) for 3 h to achieve complete dissolution; then aqua regia was evaporated to a wet residue (< 0.3 g) and diluted with a HCl 0.5 wt% - HNO₃ 1.5 wt% aqueous solution, which was analyzed

by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The obtained Pt/S molal concentration ratio of 0.3 (vs. the stoichiometric ratio 0.5) clearly indicates that the “PtS₂” solid as claimed by the chemical company is in reality highly non-stoichiometric and likely consists of amorphous PtS with large part of elementary sulfur, also explaining the XRD pattern similar to amorphous sulfur (Fig. 3).

2.1.3 Synthesis of (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃

The synthesis of the (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃ solid has been a subject of several studies using different protocols of variable complexity (Wickenden and Krause, 1969; Schmidt and Hoffmann, 1979; Rybak et al., 2012; Jeong et al., 2017). We have adopted the method of Jeong et al. (2017), which is the most straightforward way of avoiding the use of highly toxic carbon disulfide CS₂. Our synthesis included the following steps. First, polysulfide anions were generated by saturating 5 ml of (NH₄)₂S (40-44%) aqueous solution with an excess of powder sulfur (from 3 g of sulfur added, ~2 g were dissolved after 10–15 minutes). This sulfur-saturated solution contains a mixture of polysulfides among which the pentasulfide anion S₅²⁻ is the most abundant (Steudel and Chivers, 2019). The remaining solid sulfur was removed by filtration. Then, to the produced polysulfide solution, 10 mL of H₂PtCl₆ (0.0198 m) aqueous solution was added dropwise while vigorously stirring. Assuming mainly the pentasulfide ion was formed, approximately 100 moles of S₅²⁻ were available per 1 mole of platinum. The resulting mixture was rapidly filtered and the filtrate was stored at 5 °C for 24h. The solution was then centrifuged (3800 rpm for 15 min). Finally, the obtained brick-red to maroon colored precipitate was washed twice with a small amount of cold water and purified with a few mL of methanol (MeOH) and toluene (C₇H₈) for three times to remove the remaining sulfur. The obtained product was re-dispersed in 10 mL of DMF (N,N-Dimethylformamide). The DMF solvent was evaporated for 1 day at 70 °C, while leaving the (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃ to precipitate in the condensed phase because it is weakly volatile but may decompose at T>100–150 °C (Jeong, 2018).

Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was also used to quantify the amount of sulfur and platinum in the synthesized solid (Fig. 1c) using a Bruker Nano GmbH microscope with a Quantax EDS unit. The molal ratio of S/Pt=14.4 was found, which is close to the stoichiometric S/Pt ratio of 15.0 in this compound. The X-ray

diffraction (XRD) analysis of the produced precipitate showed an amorphous pattern (Fig. 3). An infrared spectrum for this powder sample was collected using a Nicolet 6700 Thermoscientific spectrometer, in the range 100–600 cm^{-1} , with a resolution of 8 cm^{-1} , and an attenuated total reflectance (ATR) diamond iTX™ for a total of 16 scans (Fig. 4). Despite the small amount of available solid and the resulting weak signal, the spectrum shows 4 peaks (3 peaks at 551 cm^{-1} , 487 and 462 cm^{-1} , and one broad shoulder at $\sim 278 \text{ cm}^{-1}$; Table 2), which are in decent agreement with those reported by Wickenden and Krause (1969) for the analogous crystalline compound (568 cm^{-1} for an NH_4^+ vibration mode, 490 and 450 cm^{-1} for the S-S mode, and a shoulder at 294 cm^{-1} for the Pt-S mode). A UV-Vis spectrum of an $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$ aqueous solution was collected using a Specord S600 spectrophotometer at $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ in the range 184–1020 nm with a 0.5 nm resolution and an integration time of 60 ms (Fig. 5, Table 3). The two identified peaks at 290 and 385 nm are similar both for their energy position and amplitude ratio (1.2) to those reported by Wickenden and Krause (1969).

Table 2 Major absorbance frequency positions in the far-infrared (IR) spectrum of $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$ obtained in this study and its comparison with literature values.

$(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$ Frequency, cm^{-1}				
551	487 w	461 w	sh 278	This study
586 b	490 w	450 w	294 sh 286	Wickenden and Krause, 1969

Abbreviations: b - broad; sh - shoulder; w - weak.

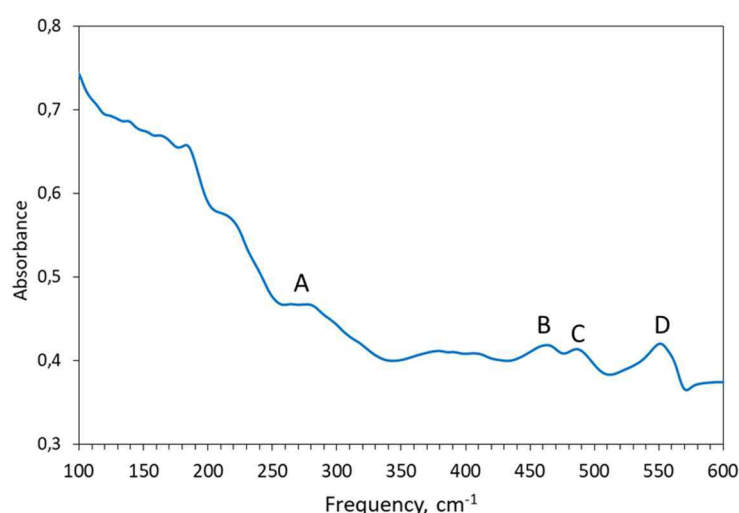


Fig. 4 Far-infrared spectrum of the synthesized $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$. The main absorbance peaks are at 278 cm^{-1} (A), 461 cm^{-1} (B), 487 cm^{-1} (C), 551 cm^{-1} (D).

Table 3 Major resonance frequency positions in the UV-vis spectrum of $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$.

$(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$	λ , nm	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	
	<200	>50,000		This study
	290	34,500		
	385	26,000		
	<190	>52,600	> 3×10^4	Wickenden and Krause, 1969
	290	34,500	1.7×10^4	
	390	25,500	1.4×10^4	

λ - wavelength; $\bar{\nu}$ - wavenumber; ϵ - extinction coefficient.

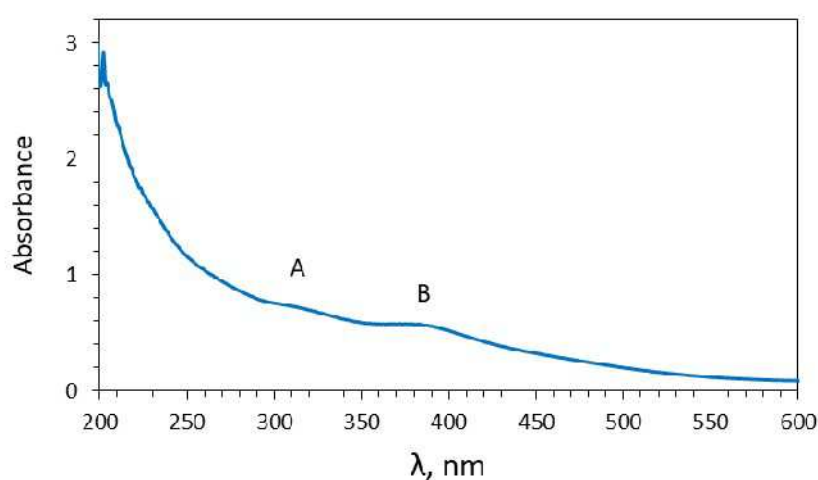


Fig. 5 UV-visible spectrum of the synthesized $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$. The two main absorbance peaks above the cut-off of 200 nm are at 290 nm (A) and 385 nm (B).

2.1.4 Preparation of Pt-bearing aqueous solutions

Aqueous solutions of $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$ (0.015 m Pt, hereafter K_2PtCl_4 aq) and $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ (0.007 m Pt, hereafter H_2PtCl_6 aq) were prepared by dissolution, respectively of $\text{K}_2\text{PtCl}_{4(\text{s})}$ and $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HCl}$ standard solution in water, and adding NaCl and HCl to stabilize Pt in solution.

2.2 X-ray absorption spectroscopy (XAS)

2.2.1 Acquisition setup

The X-ray absorption spectroscopy measurements were performed at the Pt- L_{III} edge ($\sim 11,564$ keV) at beamlines BM16-FAME-UHD (Proux et al., 2017) and BM30b-FAME (Proux et al., 2005) of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. Both beamlines have the same X-ray optics setup, with a Si(220) double-crystal monochromator

with sagittal focusing for choosing the energy of X-rays delivered from a bending magnet, and two Rh-coated mirrors for harmonic rejection and vertical focusing, yielding a beam spot on the sample of 200×300 and $200 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$ (full width at half maximum, FWHM) at FAME and FAME-UHD, respectively. Both lines also use the same setup for acquisition in transmission mode, consisting of silicon diodes collecting scattered radiation from a Kapton foil placed in the incidental and transmitted X-ray beam. The differences between the beamlines are in the fluorescence acquisition mode. At FAME, a solid-state (SS) multi-element detector is placed in the right-angle geometry to the incident beam (Canberra solid-state 13-element germanium detector). At FAME-UHD, a high energy resolution fluorescence detection (HERFD) setup is used (Hazemann et al., 2009), with a recently developed crystal analyzer spectrometer (Llorens et al., 2012; Proux et al., 2017). Three Ge(660) crystals placed in a Roland circle geometry (Bragg angles = 79.99°) were used for HERFD measurements. The total energy bandwidth of this setup is $0.65 \pm 0.05 \text{ eV}$ (measured at the elastic peak of the $\text{L}\alpha_1$ Pt fluorescence line), allowing a great improvement in the resolution (by a factor of 8) compared to conventional resolution provided by the SS multi-element detector at FAME and defined by the core-hole width at Pt L_{III} -edge (5.1 eV). The spectrometer was optimized using the maximum of Pt $\text{L}\alpha_1$ fluorescence line of a Pt metal foil. Photons diffracted by the crystal analyzers were collected using a silicon drift mono-element detector (SDD).

At both beamlines, the energy calibration of each scan was achieved using a Pt metal foil recorded in transmission mode whose L_{III} -edge energy was set to 11,564.0 eV as the maximum of the spectrum first derivative. The acquisition time for each XAS scan was ~ 40 min at both beamlines. For fluorescence measurements, the solids were diluted with boron nitride (BN) powder to have a concentration close to 1.5 wt% Pt in the sample on FAME and 0.8 wt% Pt on FAME-UHD, well below the potential saturation level of the fluorescence detector (5 wt%) and self-absorption effects (2–3 wt%). Powders were pressed in 5-mm diameter pellets and affixed to a sample holder. Aqueous solutions (K_2PtCl_4 aq, H_2PtCl_6 aq) were placed in the glassy-carbon inner cell of the hydrothermal apparatus developed at the Néel Institute (Testemale et al., 2005; see also Pokrovski et al., 2006 for details). The spectra of the solid references were recorded at ambient conditions (20 °C, 1 bar), whereas those of aqueous solutions at 30°C and ~ 600 bar to avoid potential beam-induced phenomena such as the formation of air bubbles at ambient pressure.

2.2.2 EXAFS spectra modeling

The acquired XAS spectra¹ were analyzed using the Athena and Artemis programs (Ravel and Newville, 2005), based on the IFFEFIT program (Newville, 2001), and following previously established protocols (e.g., Pokrovski et al., 2005), according to the theoretical EXAFS fine structure function $\chi(k)$:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_{\text{shell } i} \frac{N_i A_i(k)}{k R_i^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \Phi_i(k)) e^{-2k^2 \sigma_i^2} \quad (1)$$

where S_0^2 is the amplitude reduction factor, N_i is the coordination number in the shell i , A_i is the backscattering amplitude, R_i is the interatomic distances, $\Phi_i(k)$ is a phase shift, and σ_i is the mean square displacement bond length (so-called Debye-Waller factor). Spectra were normalized to the absorption edge height, and atomic-background subtracted, with a normalization order of 3. Exploitable k -ranges were 3–13 Å⁻¹. A Fourier Transform (FT) was applied to extract the frequency-dependent contributions from the backscattering atoms, using a Kaiser-Bessel window with a dk value of 3.0. Fits were performed in R -space on both real and imaginary parts of FT to obtain the structural information. In addition, a non-structural parameter, ΔE , accounts for energy shift between experimental spectrum and FEFF calculations that were used to calculate the amplitude and phase electron scattering factors for neighboring atoms. To derive S_0^2 from the spectra of well-known compounds, the coordination numbers N were fixed in the fit to the crystallographic values for each Pt-bearing compound. Fits were performed with k -weighting of 1, 2 and 3 to diminish correlations between $(N \times S_0^2)$ and σ^2 , and R and ΔE , and to improve fit robustness (Ravel and Newville, 2005).

3 Results

3.1 XANES Results

The most obvious improvement when using the HR-XANES acquisition mode is a gain in the white line amplitude compared to nominal-resolution XANES spectra. It can be seen in

¹ All XAS spectra investigated here are available upon request to the corresponding author, and will be made available through the FAME @ SSHADE database (www.sshade.eu) at the time of article publication.

Fig. 6 and Table 4 that the white-line amplitude in HR-spectra is by a factor of 3 to 5 greater and thus its half-width is much narrower than in conventional spectra. This gain allows a more

Table 4 Positions of the absorption edge (edge jump EJ; maximum of the first derivative) and the maximum of the white line (WL) of Pt L_{III}-edge XANES spectra of the Pt compounds investigated in this study. Spectra were calibrated with a Pt foil. Uncertainty of the energy values is ± 0.3 eV.

Sample/Standard	Feature	Position, eV		WL amplitude (normalized spectra)	
		This study	Literature	HR-XANES	XANES
Pt ⁰	EJ	11,564.0	11,564.0 ^a		1.29
	WL	11,565.5	11,565.5 ^a		
Pt ^{II} S-h	EJ	11,565.6	11,564.5 ^a	2.66	1.35
	WL	11,566.9	11,567.5 ^a		
(NH ₄) ₂ Pt ^{IV} (S ₅) ₃	EJ	11,566.7		3.55	1.71
	WL	11,567.8			
K ₂ Pt ^{II} Cl ₄	EJ	11,565.0	11,563.5 ^b	3.35	1.48
	WL	11,566.1	11,566.0 ^b		
K ₂ Pt ^{IV} Cl ₆	EJ	11,567.2	11,565.5 ^b	5.62	2.24
	WL	11,568.0	11,567.7 ^b		
Pt ^{IV} O ₂ -a	EJ	11,567.5		5.88	2.49
	WL	11,568.4			
C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Pt ^{II}	EJ	11,566.2		3.20	1.65
	WL	11,567.5			

^a Filimonova et al., 2019, calibrated with a Pt foil (EJ: 11,564.0 eV and WL: 11,566.5 eV).

^b Tagirov et al., 2019, calibrated with a Pt foil (EJ: 11,564 eV).

precise determination (± 0.3 eV) of the white-line maximum energy position to accurately discriminate between Pt(IV) and Pt(II) redox states in sulfide and chloride solids, which was difficult with nominal-resolution spectra in previous studies (e.g., Filimonova et al., 2019, 2021b). The second obvious improvement of the HR mode is a significant increase in amplitude and decrease in width for the post-edge XANES resonances, with each feature neatly emphasized (Fig. 6), in particular for compounds having pronounced 2nd shell signals evidenced by EXAFS (see below). These resolution improvements offered by HR mode allow more in-depth analysis of spectral differences among Pt-S and Pt-Cl compounds and discrimination between Pt redox states.

It can be seen in Fig. 7a and Table 4 that the K₂Pt^{II}Cl₄ solid has a white-line energy 0.6 eV lower than Pt^{II}S, in agreement with previous studies (Tagirov et al., 2019; Filimonova et al., 2019, 2021b). The Pt(IV) hexa-coordinated compounds (K₂Pt^{IV}Cl₆, (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃, and PtO₂) have distinctly higher white-lines amplitudes (by a factor of 2 to 3) and energy positions of

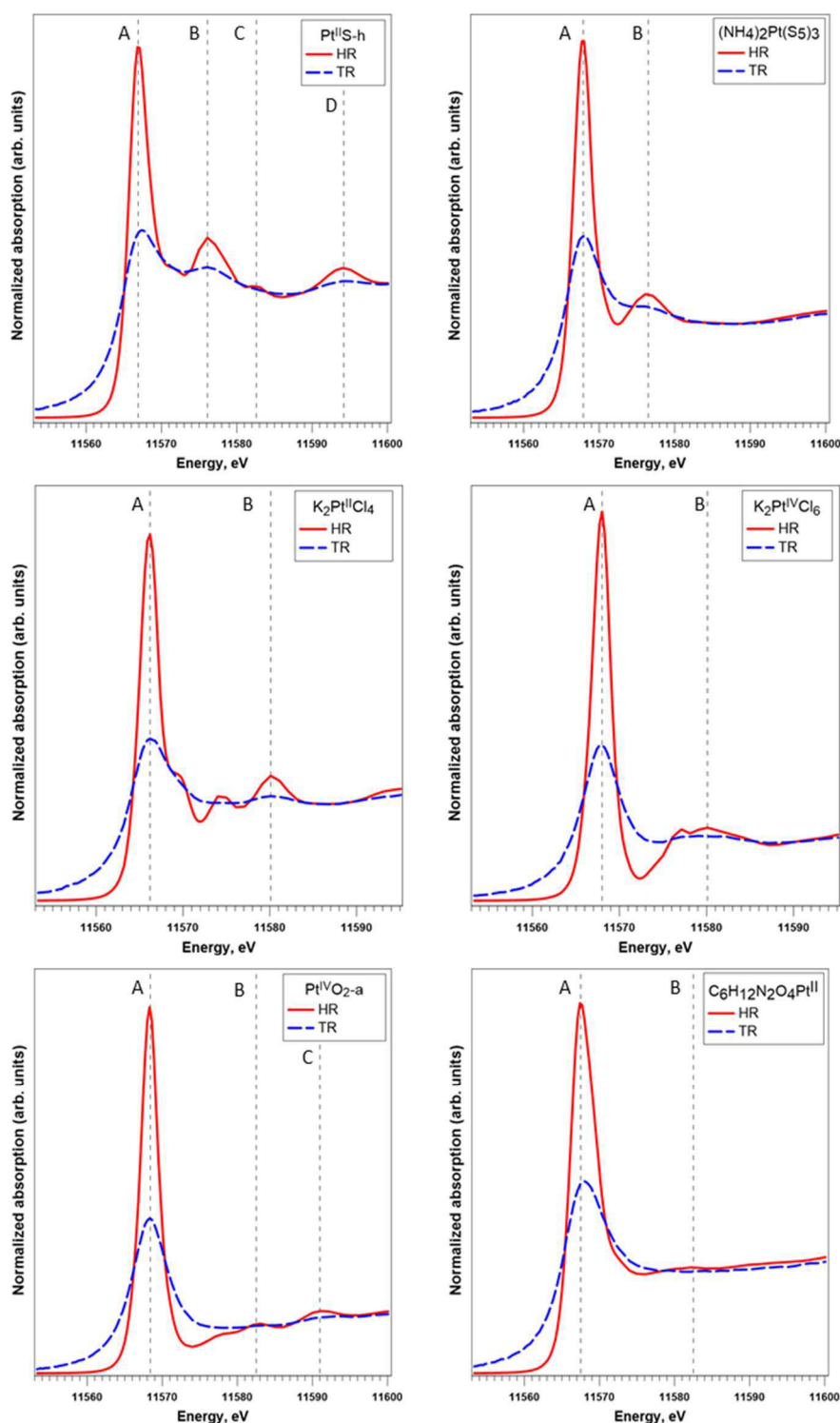


Fig. 6 Normalized Pt L_{III}-edge XANES spectra of the indicated Pt solid phases investigated in this study at 25 °C and 1 bar. The spectacular improvement in resolution in HR-XANES mode (HR, red), compared to transmission mode XANES spectra (TR, blue) enables precise determination of the white-line maximum energies and identification of multiple post-edge spectral features. The major features are marked by vertical dashed lines with letters (A for the white line and B to D for post-edge resonances). Uncertainty of the energy position value is ± 0.3 eV.

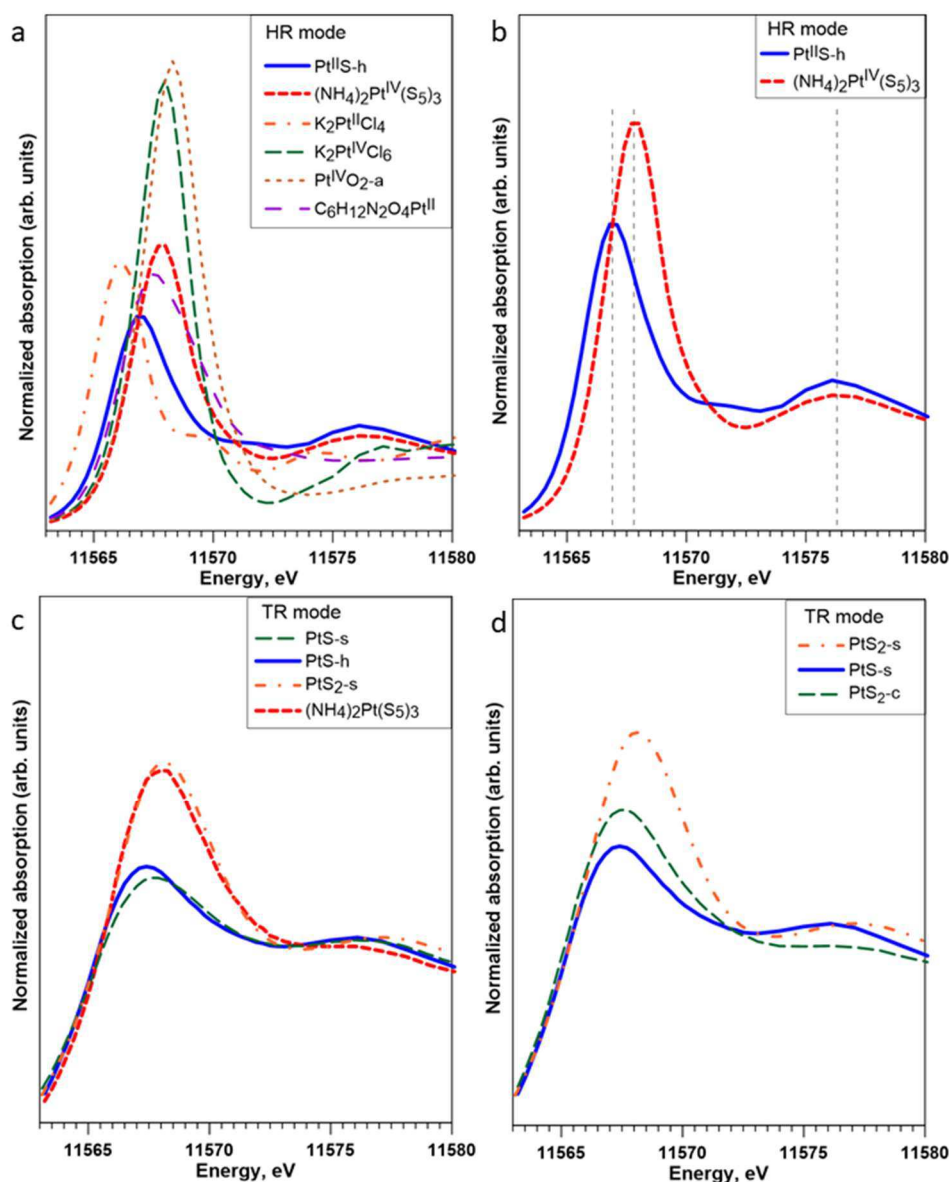


Fig. 7 (a) Normalized Pt L_{III} -edge XANES spectra in high-resolution (HR) mode for the indicated compounds investigated in this study. (b) Normalized Pt L_{III} -edge XANES spectra in HR mode for the two Pt-S solid reference compounds, $Pt^{II}S$ -h and $(NH_4)_2Pt^{IV}(S_5)_3$. $Pt^{II}S$ -h presents some more definite shape due to its high crystallinity compared to $(NH_4)_2Pt^{IV}(S_5)_3$. (c) Normalized Pt L_{III} -edge XANES spectra in TR mode for $Pt^{II}S$ -h, $(NH_4)_2Pt^{IV}(S_5)_3$, $Pt^{II}S$ -s, and $Pt^{IV}S_{2-s}$. (d) Normalized Pt L_{III} -edge XANES spectra signal in XANES in transmission (TR) mode for synthesized $Pt^{II}S$ -s, $Pt^{IV}S_{2-s}$, and $Pt^{IV}S_{2-c}$. The commercial $Pt^{IV}S_{2-c}$ solid is impure, containing PtS + S with a little amount of PtS_2 . All spectra are at 25 °C and 1 bar.

white-line maximum (by 1 to 2 eV) than their $Pt(II)$ square-planar counterparts ($K_2Pt^{II}Cl_4$, $Pt^{II}S$), in good agreement with general tendencies for metal coordination and oxidation state observed in XANES spectra in previous studies (e.g., Hall et al., 2003). The differences among the $Pt(IV)$ -S and $Pt(II)$ -S solids, that may serve as XAS references for Pt in most sulfide-bearing

minerals and fluids, are revealed both in HR and TR modes (Fig. 7b,c), with Pt^{II}S white-line amplitude and energy position lower than those of PtS₂ and (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃. Note that both Pt^{IV}S₂ and (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃ have rather similar white-line shapes, positions and amplitudes (Fig. 7c), demonstrating that their XANES signals are largely dominated by the similar 1st shell Pt-S₆ clusters. The presence of more distant shells (Pt-Pt and Pt-S₂) is not easily detectable or would require more advanced ab-initio modelling of XANES spectra (e.g., Pokrovski et al., 2021a, 2021b), which is beyond the subject of our study. The presence of the second shell of sulfur atoms has no visible impact on the XANES spectra in transmission mode, which show only one wide post-edge peak after the white line (Fig. 7b). Platinum disulfide of commercial origin (PtS₂-c) presents a spectrum in between those of Pt^{II}S and Pt^{IV}S₂ (Fig. 7d), illustrating its impure composition which should include some platinum sulfide PtS. Aqueous solutions of K₂PtCl₄ aq and H₂PtCl₆ aq present similar normalized XANES spectra as their respective solid references K₂PtCl₄ and K₂PtCl₆, both in TR and NR modes, illustrating the spectral similarity between the two conventional acquisition modes (Fig. 8).

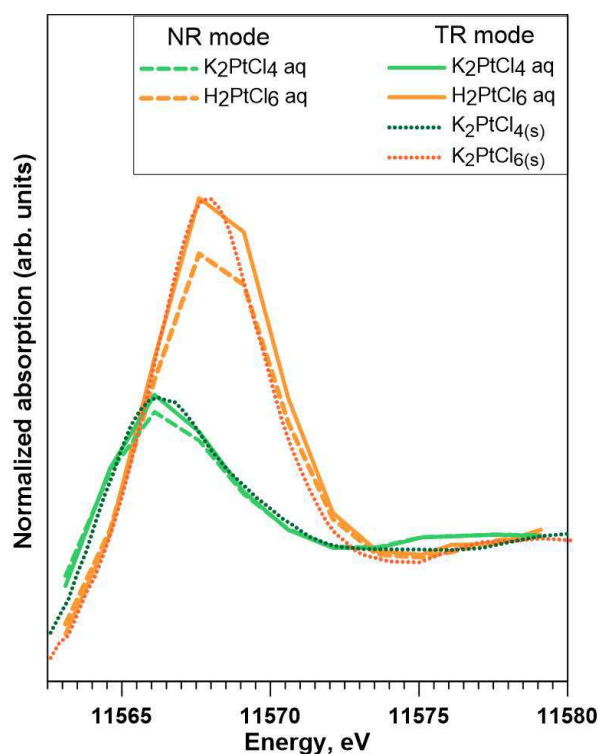


Fig. 8 Pt L_{III}-edge normalized XANES spectra in nominal-resolution fluorescence (NR) and transmission (TR) modes for aqueous samples K₂PtCl₄ aq and H₂PtCl₆ aq, compared with their respective solid samples K₂PtCl_{4(s)} and K₂PtCl_{6(s)} in TR mode. Both modes give similar shapes and amplitudes of the white-line.

3.2 EXAFS results

For all studied compounds (Pt^0 , $\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$, $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$, $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_2$, and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}^{\text{II}}$) whose spectra were acquired in HR-fluorescence and transmission modes, the EXAFS-derived interatomic distances are in good agreement with those from XRD crystallographic Information (Table 5), and the EXAFS features that could be fitted adequately account for the nearest (and next-nearest when enough signal) coordination structures (Fig. 9). The EXAFS-derived mean Pt-S₁ (1st shell) distance for $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$ is 2.422 ± 0.007 Å, which is only by 0.03 Å longer than the XRD-derived value (2.39 Å; Jones and Katz, 1969). Our slightly longer Pt-S distance is likely due to the amorphous state of the solid with the most structural disorder. The derived distance is significantly longer than those of other Pt-S compounds, such as PtS_2 (2.34 Å; Furuseth et al., 1965) and PtS (2.31 Å; Grønvold et al., 1960). No beyond-the-first atomic shells could be detected in this solid, likely due to the absence of close heavy neighbors (e.g., Pt) combined with a significant structural disorder of this amorphous compound. Platinum-S distances in the PtS solids derived by EXAFS fitting (Table 5) are in agreement within <0.01 Å with the crystallographic value (2.31 Å; Grønvold et al., 1960). For the $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}^{\text{II}}$ solid, the EXAFS-derived Pt-N and Pt-O distances, 2.03 ± 0.02 Å and 2.36 ± 0.08 Å, respectively (Table 5), are in agreement with the corresponding crystallographic values for cisplatin $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ with Pt-N and Pt-Cl distances of 1.995 Å and 2.317 Å, respectively (Tanley et al., 2012). More distant shells were too weak and composed of light atoms to be properly fitted. Platinum-Cl distances in Pt chloride solids and solutions derived by EXAFS fitting (2.30–2.31 Å, Table 5) are in agreement within <0.01 Å with the crystallographic values (Williams et al., 1973; Ohba et al., 1983). For PtS_2 and PtO_2 , the EXAFS-derived Pt-S₁ and Pt-O₁ first shell and Pt-S₂, Pt-O₂ and Pt-Pt₂ second shell distances are comparable with the crystallographic values within 0.08 Å for PtS_2 (Furuseth et al., 1965) and 0.05 Å for PtO_2 (Rao, 1971). This is considered to be a reasonable agreement in light of the complex 2nd shell structure of these solids. Overall, all our samples yield the same interatomic distances as derived from transmission and fluorescence spectra. The major differences concern the amplitude reduction factor S_0^2 as will be discussed below.

Table 5 Parameters of the Pt local atomic structure in the Pt solids and solutions obtained by fitting Pt L_{III}-edge EXAFS spectra and their comparison with crystallographic values.

Atom	EXAFS fit			ΔE , eV	Fit quality: Reduced χ^2 (<i>R</i> -factor)	<i>S</i> ₀ ²	<i>R</i> -range, Å	<i>k</i> -range, Å ⁻¹	Number scans	Mode	Crystallographic value ^a
	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²								<i>R</i> , Å
Pt metal, FAME											
Pt	12	2.760±0.006	0.0062±0.0007	7.4±0.9	142 (0.031)	0.79±0.08	1.0–3.3	3.0–13.0	7	TR	2.773
Pt metal, FAME-UHD											
Pt	12	2.765±0.004	0.0046±0.0004	8.0±0.6	1278 (0.014)	0.81±0.06	1.0–3.3	3.0–13.0	13	TR	2.773
PtS-h, FAME-UHD											
S	4	2.303±0.007	0.0034±0.0009	6.5±1.1	204 (0.030)	1.0±0.1	1.2–5.0	3.1–13.0	3	HR	2.312
Pt	4	3.47±0.02	0.008±0.003								3.470
Pt	8	3.89±0.03	0.008±0.003								3.918
S	8	4.11±0.03	0.007±0.005								4.169
<i>S</i> _{fwa}	4	4.61 ^b	0.007 ^d								4.623
PtS-h, FAME-UHD											
S	4	2.305±0.007	0.0030±0.0009	10±1	42 (0.035)	0.86±0.08	1.2–5.0	3.1–13.0	3	TR	2.312
Pt	4	3.47±0.03	0.008±0.003								3.470
Pt	8	3.93±0.03	0.009±0.003								3.918
S	8	4.13±0.04	0.014±0.007								4.169
<i>S</i> _{fwa}	4	4.61 ^b	0.005 ^b								4.623
PtS-s, FAME											
S	4	2.310±0.005	0.0021±0.0005	7.6±0.7	24 (0.015)	0.71±0.04	1.2–5.0	3.0–13.0	2	TR	2.312
Pt	4	3.47±0.02	0.008±0.002								3.470
Pt	8	3.92±0.02	0.007±0.002								3.918
S	8	4.14±0.03	0.008±0.004								4.169
<i>S</i> _{fwa}	4	4.61 ^b	0.010±0.007								4.623
PtS ₂ -s, FAME											
S	6	2.385±0.006	0.0024±0.0008	8.6±0.8	110 (0.028)	0.77±0.06	1.2–5.0	3.0–13.0	2	TR	2.344
Pt	6	3.53±0.01	0.003±0.001								3.543
S	12	4.24±0.02	0.009±0.003								4.324
<i>S</i> _{fwa}	6	4.77 ^b	0.007±0.005								4.687

Table 5 continued

 $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$, FAME-UHD

S	6	2.422±0.007	0.006±0.001	8.5±0.9	221 (0.018)	0.95±0.09	1.2–3.8	3.0–13.0		HR	2.39
S	6	3.57±0.03	0.015±0.004								3.63
$(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$, FAME-UHD											
S	6	2.415±0.006	0.0038±0.0007	10.6±0.9	31 (0.015)	0.75±0.06	1.2–3.8	3.0–13.0	3	TR	2.39
S	6	3.56±0.03	0.015±0.004								3.63
K_2PtCl_4 , FAME-UHD											
Cl	4	2.305±0.005	0.0030±0.0007	7.0±0.8	124 (0.018)	1.04±0.08	1.2–5.0	3.0–13.0	2	HR	2.308
K	8	4.07±0.03	0.006±0.004								4.078
Cl _{fwa}	4	4.61 ^b	0.009±0.005								4.615
Cl	8	5.08±0.09	0.02±0.01								4.746
K_2PtCl_4 , FAME-UHD											
Cl	4	2.30±0.01	0.001±0.0005	9±1	30 (0.035)	0.8±0.1	1.2–4.2	3.4–11.0	2	TR	2.308
K	8	4.08±0.03	0.010±0.004								4.078
K_2PtCl_4 aq, FAME											
Cl	4	2.304±0.005	0.0008±0.0007	8.4±0.8	13 (0.020)	0.68±0.05	1.2–5.0	3.0–11.0	1	NR	2.308
Cl _{fwa}	4	4.61 ^b	0.0017 ^d								4.615
K_2PtCl_4 aq, FAME											
Cl	4	2.305±0.006	0.0014±0.0009	8.4±0.9	36 (0.030)	0.79±0.07	1.2–5.0	3.0–11.0	1	TR	2.308
Cl _{fwa}	4	4.61 ^b	0.0028 ^d								4.615
K_2PtCl_6 , FAME-UHD											
Cl	6	2.315±0.004	0.0030±0.0006	7.2±0.7	127 (0.016)	1.00±0.07	1.2–5.0	3.0–13.0	2	HR	2.323
K	8	4.11±0.04	0.02±0.01								4.222
Cl _{MS}	6	3.98±0.05	0.006 ^d								3.960
Cl _{fwa}	6	4.65 ^b	0.008±0.005								4.645
K_2PtCl_6 , FAME-UHD											
Cl	6	2.320±0.01	0.002±0.001	10±2	45 (0.029)	0.76±0.1	1.2–2.7	3.0–12.0	2	TR	2.323
H_2PtCl_6 aq, FAME											
Cl	6	2.314±0.006	0.0012±0.0007	8.3±0.8	333 (0.020)	0.71±0.06	1.2–5.0	3.0–11.0	2	NR	2.323
Cl _{fwa}	6	4.63 ^b	0.0024 ^d								4.645

Table 5 continued

H₂PtCl₆ aq, FAME

Cl	6	2.308±0.02	0.0012 ^e	7±2	52 (0.023)	0.78±0.07	1.2–2.7	3.0–9.8	2	TR	2.323
C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Pt, FAME-UHD											
N	2	2.03±0.02	0.002±0.001	7.6±2.8	177 (0.027)	1.03 ^c	1.2–2.5	3.0–13.0	1	HR	1.995 ^f
O	2	2.36±0.08	0.023±0.007								2.317 ^f
PtO ₂ -a, FAME-UHD											
O	6	2.020±0.006	0.002±0.001	8.9±0.6	97 (0.021)	0.88±0.06	1.2–5.0	3.0–13.0	1	HR	2.070
Pt	6	3.104±0.006	0.0024±0.0009								3.100
O	12	3.73±0.03	0.009±0.004								3.689
O _{fwa}	6	4.04 ^b	0.005 ^d								4.140
PtO ₂ -a, FAME-UHD											
O	6	2.011±0.006	0.001±0.0008	10.1±0.7	10 (0.027)	0.67±0.05	1.2–5.0	3.0–12.3	1	TR	2.070
Pt	6	3.108±0.005	0.0010±0.0005								3.100
O	12	3.79±0.05	0.02±0.008								3.689
O _{fwa}	6	4.02 ^b	0.003 ^d								4.140
PtO ₂ -b, FAME											
O	6	2.011±0.006	0.002±0.001	8.5±0.6	412 (0.025)	0.80±0.05	1.2–5.0	3.0–12.8	2	TR	2.070
Pt	6	3.099±0.006	0.003±0.001								3.100
O _{fwa}	6	4.02 ^b	0.004 ^d								4.140

S_0^2 is the amplitude reduction factor determined by fixing the number of atoms N to their crystallographic values in the fit; uncertainties are calculated by the ARTEMIS program. All fits are performed in R-space. The number of variables (4–10) is always lower than the number of independent points (7–23) for all fits.

Multiple scattering paths included in all fits: forward through absorber (fwa); multiple scattering (MS) contributions Pt-X-Pt-X-Pt (X=S or Cl or O).

^a Crystallographic references: Pt - Ochi et al., 2013; PtS - Grønvold et al., 1960; PtS₂ - Furuseth et al., 1965; (NH₄)₂Pt(S₅)₃ - Jones and Katz, 1969; K₂PtCl₆ - Williams et al., 1973; K₂PtCl₄ - Ohba et al., 1983; PtO₂ - Rao, 1971.

^b $R(X_{fwa})$ is set to $2 \times R(X)_{1st\ shell}$ (X=S or Cl or O).

^c S_0^2 is set to that of PtS.

^d $\sigma^2 (S_{fwa})$ is set to $2 \times \sigma^2 (X)_{1st\ shell}$ (X=S or O).

^e σ^2 is set to that of H₂PtCl₆ aq in NR mode.

^f values are from Pt^{II}(NH₃)₂Cl₂ (cisplatin) crystallographic reference (Milburn and Truter, 1966), because of the lack of data for C₆H₁₂N₂O₄Pt^I

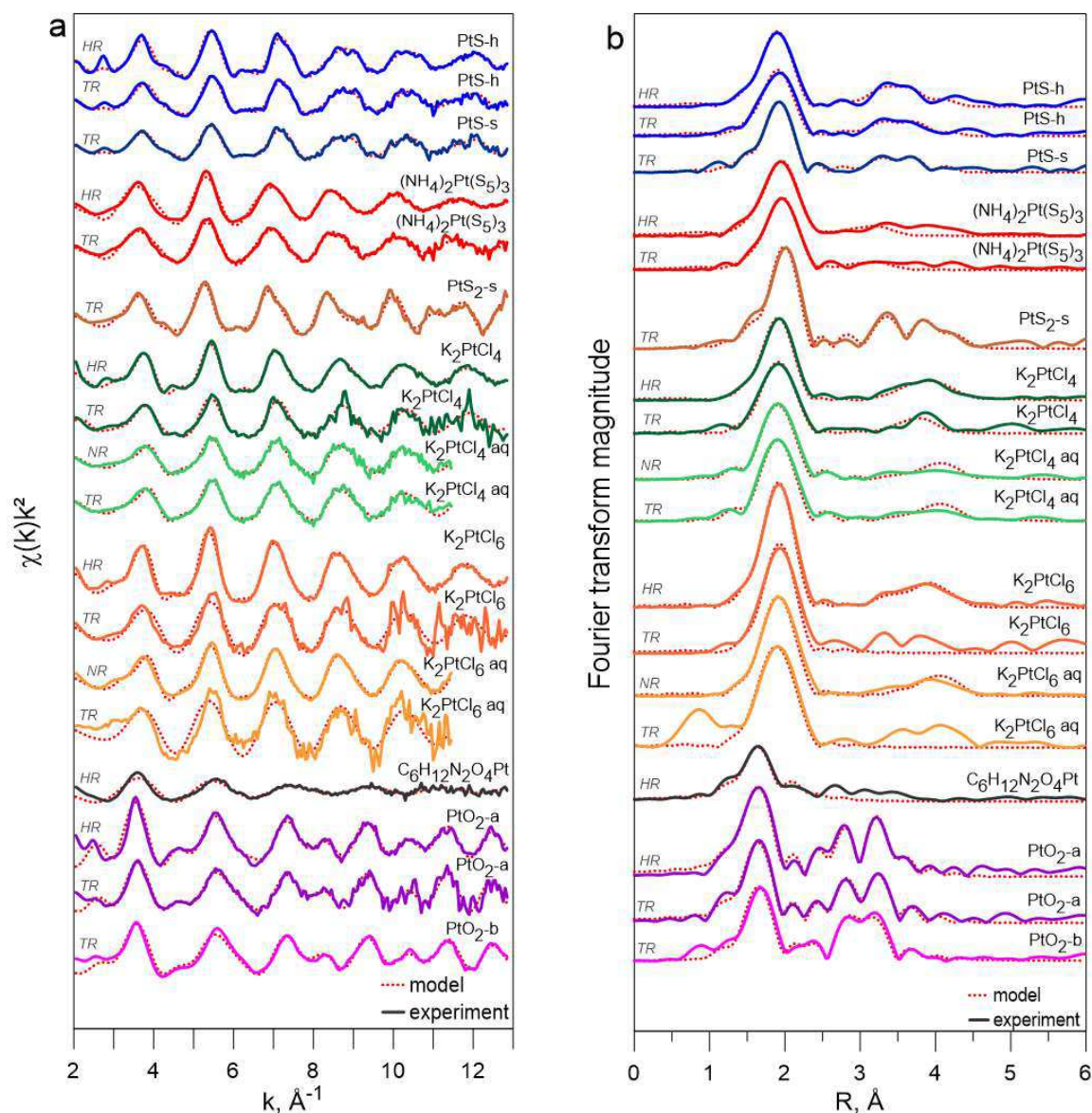


Fig. 9 k^2 -weighted EXAFS spectra **(a)** and their corresponding Fourier transform magnitudes not corrected for phase shift **(b)** of the investigated Pt-bearing references (see Table 1 for samples identity). Dotted curves are least-square fits to the experiments spectra shown by solid lines. HR - high resolution fluorescence mode; NR - nominal resolution fluorescence mode; TR - transmission mode.

4 Discussion

Our results show that XANES spectra at Pt L_{III} -edge acquired in HERFD mode represent a significant gain in the energy-position resolution and in the shape and amplitude of both white-line and post-absorption features, compared to conventional transmission (TR) and fluorescence (NR) modes. Therefore, the Pt(II) and Pt(IV) formal redox state and coordination may be more clearly distinguished in Pt chloride- and sulfide-bearing systems in HR-XANES

mode than in some previous work that used conventional acquisition modes (Pryadchenko et al., 2012; Filimonova et al., 2019, 2021b; Tagirov et al., 2019). This resolution improvement may add, in particular, more precision to the characterization of Pt-S and Pt-Cl complexes in hydrothermal fluids where a mixture of Pt(IV) and Pt(II) of different coordination may be expected (e.g., Laskar et al., 2020, Pokrovski et al., 2021a), as well as in natural mineral phases where Pt can be present under different coordination and oxidation states (e.g., Pt²⁺ and Pt⁴⁺ in pyrite and pyrrhotite, Filimonova et al., 2019, 2021b). It can be seen in Table 6 that the amplitude ratios between the main XANES resonances of the spectra of Pt(II)-Cl versus Pt(IV)-Cl, or Pt(II)-S versus Pt(IV)-S, types of compounds are significantly amplified in HR mode, allowing the use of these ratios to quantify the fractions of the different complexes in a mixture. Until now, such an analysis was limited to Pt-O vs Pt-Cl complexes (Hall et al., 2003), whose spectra have relatively strong contrast in TR or NR modes.

Table 6 Ratio between the maximum amplitude absorption at the white line (WL) of the normalized XANES spectra for the indicated pairs of compounds. Note that ratios in HR-fluorescence mode are always higher than in transmission mode (TR), demonstrating an improved spectral contrast in HR mode.

	$K_2Pt^{IV}Cl_6/K_2Pt^{II}Cl_4$	$(NH_4)_2Pt^{IV}(S_5)_3/Pt^{II}S-h$	$K_2Pt^{II}Cl_4/Pt^{II}S-h$	$K_2Pt^{IV}Cl_6/(NH_4)_2Pt^{IV}(S_5)_3$
HR-XANES	1.68	1.34	1.26	1.58
TR-XANES	1.52	1.28	1.10	1.31

We have not found any significant differences in the EXAFS spectra and the resulting fitted interatomic distances for the same compounds passed in HR and NR modes (Table 5). However, in HR mode, the value of the S_0^2 parameter averaged over all investigated Pt solids is 1.0 ± 0.1 (Fig. 10), whereas in TR and NR modes this value is systematically lower on average, of 0.8 ± 0.1 . The non-influence of the beamline on S_0^2 values determination in conventional modes (TR and NR) is illustrated here from Pt metal EXAFS fittings, which shows similar values (0.79 ± 0.08 on FAME and 0.81 ± 0.06 on FAME-UHD), similar also to values obtained from other synchrotrons in previous studies (0.82 - Asakura et al., 2018; 0.84 ± 0.03 - Kothari et al., 2021). Even though values in HR and TR/NR modes are all within the typical range of 0.65 – 1.10 reported for many elements at different beamlines (e.g., Roy et al., 1997; Kelly et al., 2009), there is here a systematic difference of 0.2 on average between the two sets of values (Fig. 10). HR mode spectra were reported to present larger amplitudes than TR mode spectra

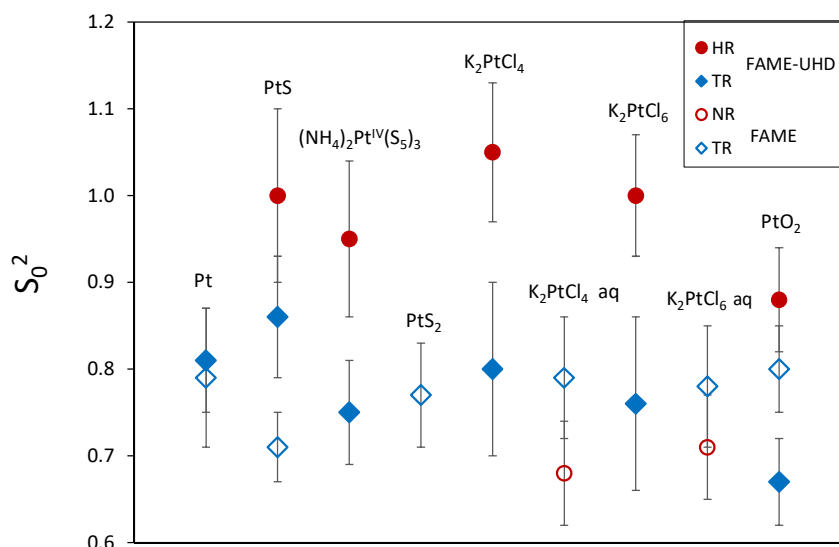


Fig. 10 Amplitude reduction factor S_0^2 , determined by fixing the number of atoms N in each shell to their crystallographic values in the EXAFS fit for all references at Pt L_{III} -edge in transmission (TR) and fluorescence (NR and HR) modes on the two beamlines (FAME and FAME-UHD). The transmission- and nominal-resolution fluorescence-derived average S_0^2 value is 0.8 ± 0.1 , whereas all HR-fluorescence spectra yield 1.0 ± 0.1 .

(e.g., Glatzel et al., 2005; Asakura et al., 2018), which are clearly visible for Pt^{II}S, (NH₄)₂Pt^{IV}(S₅)₃, K₂Pt^{II}Cl₄, K₂Pt^{IV}Cl₆, and Pt^{IV}O₂ (Fig. 11). For example, Asakura et al. (2018) reported an S_0^2 value of 1.00 for HR mode versus 0.82 for NR mode from EXAFS fitting of platinum metal at Pt L_{III} -edge. The improved energy resolution effect in the EXAFS region is particularly visible at low k values (close to the XANES region), yielding an increase of the amplitude of the EXAFS signal in the k -range 2–6 Å⁻¹ for all compounds. The greater amplitude is therefore compensated by a greater S_0^2 value in the EXAFS fit.

Another parameter that plays an important role in the EXAFS fit is the mean square displacement bond length (σ^2). Notably, the σ^2 value of the first coordination shell was different on average value between fluorescence and transmission modes for the same references (Fig. 12). This is not a reflection of a different structure, of course, but of different signal-to-noise ratios between transmission and fluorescence modes that have inevitably different counting statistics. To investigate its potential influence on the S_0^2 determination, we performed EXAFS fits by fixing the σ^2 value at the mean value derived from HR and NR mode spectra for the same Pt solid compound (Table 5). The newly obtained S_0^2 values,

reported in Table 7, present similar systematic difference (~ 0.15) between HR and TR modes, demonstrating that the choice of the σ^2 value has a minor influence on the resulting S_0^2 .

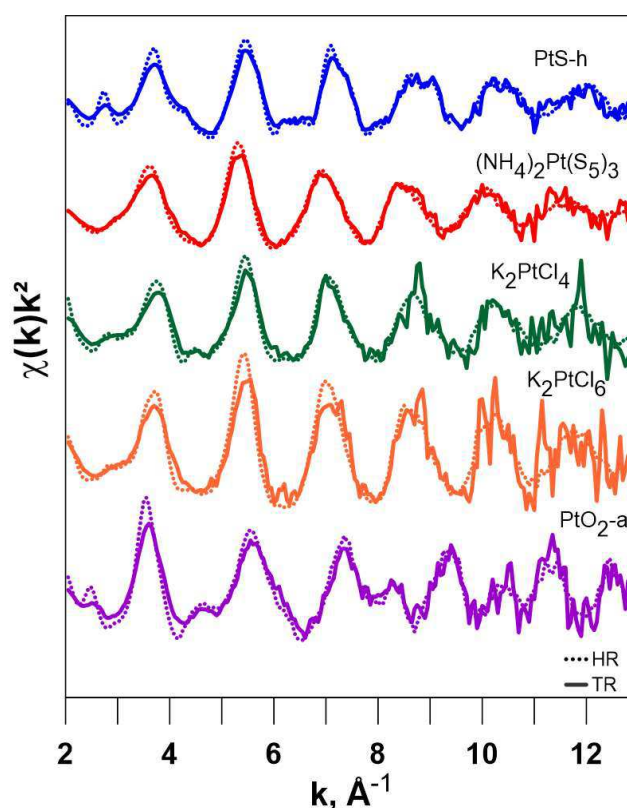


Fig. 11 Comparison of k^2 -weighted EXAFS spectra between transmission (TR) and HR-fluorescence (HR) mode of the investigated Pt-bearing references (see Table 1 for samples identity). Higher amplitudes are always obtained for HR-EXAFS spectra.

Table 7 Parameters of the Pt local atomic structure in the Pt solids obtained by fitting Pt L_{III}-edge EXAFS spectra. The σ^2 value was set at the mean value between HR-fluorescence (HR) and transmission (TR) modes from Table 5.

	$\sigma^2, \text{\AA}^{-2}$	mode	S_0^2	$\Delta E, \text{eV}$	Pt-X ^a , $\text{\AA}$	Reduced χ^2	R-factor
K ₂ PtCl ₆	0.0025	TR	0.83±0.06	9±2	2.32±0.01	41	0.031
		HR	0.97±0.03	7.2±0.7	2.315±0.004	122	0.017
K ₂ PtCl ₄	0.0020	TR	0.82±0.05	9±1	2.307±0.009	27	0.036
		HR	0.93±0.04	7±0.9	2.304±0.005	138	0.023
(NH ₄) ₂ Pt(S ₅) ₃	0.0050	TR	0.83±0.03	9±1	2.416±0.006	35	0.029
		HR	0.91±0.04	8.6±0.9	2.421±0.007	208	0.019
PtO ₂ -a	0.0015	TR	0.69±0.03	10.1±0.7	2.012±0.006	9.6	0.028
		HR	0.83±0.03	8.9±0.6	2.020±0.006	98	0.025

^a X = Cl or S.

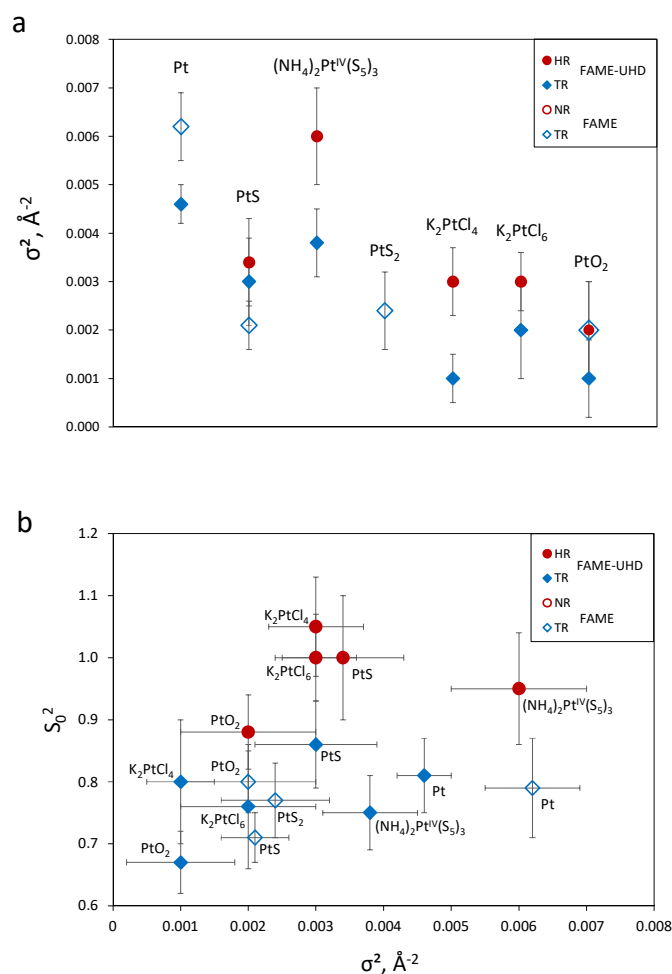


Fig. 12 The values of σ^2 of the first coordination shell for the investigated solid samples with indicated acquisition modes **(a)**, and amplitude reduction factor S_0^2 as a function of σ^2 **(b)**.

In summary, the systematic difference in the S_0^2 values between HR and NR/TR acquisition modes highlights the necessity of accurate determination of S_0^2 values using different acquisition modes and a large range of reference compounds. This necessity may be particularly crucial when determining ligand coordination numbers in a mixture of aqueous complexes from EXAFS data, for example in case of Pd-O/Cl complexes (Bazarkina et al., 2014) or Mo-O/S complexes (Liu et al., 2020). Note that, an error of 0.2 in S_0^2 would lead to an error of 0.4 to 0.8 sulfur atoms for the average number of HS⁻ ligands around Pt in an aqueous solution, containing Pt(HS)₂⁰, Pt(HS)₃⁻ and Pt(HS)₄²⁻ complexes, making it difficult to identify the major solubility-controlling complex (Laskar et al. 2020), which is necessary for accurate predictions of Pt transport by hydrothermal fluids (e.g., Pokrovski et al., 2021a).

5 Conclusions

The major findings of this study are the following.

We have developed robust and safe protocols of laboratory synthesis of different Pt-S-bearing solid compounds ($\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{S}_2$, and $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3$) that may be used as XAS references for studying Pt in natural sulfide minerals and technology-related materials. XANES and EXAFS spectra, recorded in this study on these and other Pt chloride and oxide solids, contribute to the extension of an open-access XAS reference database (SSHADE).

Spectra recorded in HERFD mode present a significant gain in resolution compared to conventional fluorescence spectra, both in energy position and in amplitude and width of the white line and post-edge XANES features. This gain may be crucial when quantifying Pt(II)/Pt(IV) redox and Cl/S ligand ratios in samples that contain a mixture of different Pt complexes and redox states.

EXAFS spectra in all modes (transmission, fluorescence and HR-fluorescence) yield identical structural parameters in terms of interatomic distances, in good agreement with available crystallographic values. However, the amplitude reduction factor (S_0^2) derived by fitting HR fluorescence spectra, 1.0 ± 0.1 , is systematically higher than the value derived from transmission and fluorescence spectra, 0.8 ± 0.1 . This difference is explained by the larger amplitudes in HR-fluorescence than in transmission or NR fluorescence, and highlights the importance of using a large range of reference compounds and acquisition modes to be able to better constrain the S_0^2 parameter and to use it for more accurate derivations of coordination numbers in unknown samples. HR mode appears, in addition, particularly interesting for complex natural or industrial Pt samples containing elements with close absorption edge energies (W, Au, As, Ta, Re).

Acknowledgments

This work was funded by the French National Research Agency (grant RadicalS – ANR-16-CE31-0017), the Institut Carnot ISIFoR (grant OrPet), and the Centre National de la Recherche Scientifique through the Mission pour les initiatives transverses et interdisciplinaires (MITI) interdisciplinary programs (Grant PtS3, MétalloMix-2021). C.L acknowledges support from the University of Toulouse (PhD fellowship of the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, (MESR)). We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for providing beamtime and facilities. The FAME-UHD project is supported by the French Grand Emprunt EquipEx (EcoX ANR-10-EQPX-27-01), the CEA-CNRS

CRG consortium and the INSU-CNRS. We would like to thank O. Proux, E. Lahera, I. Kieffer, B. Schmitt, P. Gisquet, A. Castillo, T. Aigouy, F. Maube, L. Menjot, C. Routaboul, C.L. Serpentine, and J. Babinot for their invaluable help with experiments and chemical analyses.

References

- Asakura, H., Kawamura, N., Mizumaki, M., Nitta, K., Ishii, K., Hosokawa, S., Teramura, K., and Tanaka, T.: A feasibility study of “range-extended” EXAFS measurement at the Pt L₃-edge of Pt/Al₂O₃ in the presence of Au₂O₃, *J. Anal. At. Spectrom.*, 33, 84–89, <https://doi.org/10.1039/C7JA00309A>, 2018.
- Asakura, H. and Tanaka, T.: Recent applications of X-ray absorption spectroscopy in combination with high energy resolution fluorescence detection, *Chem. Lett.*, 50, 1075–1085, <https://doi.org/10.1246/cl.200848>, 2021.
- Barnes, S. J., Cruden, A. R., Arndt, N., and Saumur, B. M.: The mineral system approach applied to magmatic Ni–Cu–PGE sulphide deposits, *Ore Geol. Rev.*, 76, 296–316, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.06.012>, 2016.
- Batista, A. T. F., Baaziz, W., Taleb, A.-L., Chaniot, J., Moreaud, M., Legens, C., Aguilar-Tapia, A., Proux, O., Hazemann, J.-L., Diehl, F., Chizallet, C., Gay, A.-S., Ersen, O., and Raybaud, P.: Atomic scale insight into the formation, size, and location of platinum nanoparticles supported on γ -alumina, *ACS Catal.*, 10, 4193–4204, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00042>, 2020.
- Bazarkina, E. F., Pokrovski, G. S., and Hazemann, J.-L.: Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 146, 107–131, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.024>, 2014.
- Bingwa, N., Ndolomingo, M. J., Noh, J.-H., Antonels, N., Carleschi, E., Doyle, B. P., Haumann, M., and Meijboom, R.: Synergistic effect of mesoporous metal oxides and PtO₂ nanoparticles in aerobic oxidation of ethanol and ionic liquid induced acetaldehyde selectivity, *Mol. Catal.*, 492, 110978, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110978>, 2020.
- Bokarev, S. I., Dantz, M., Suljoti, E., Kühn, O., and Aziz, E. F.: State-dependent electron delocalization dynamics at the solute-solvent interface: soft-X-ray absorption spectroscopy and *ab initio* calculations, *Phys. Rev. Lett.*, 111, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.083002>, 2013.
- Cawthorn, R. G.: Stratiform platinum-group element deposits in layered intrusions, *Explor. Platin.-Group Elem. Depos.* Ed. JE Mungall Mineral. Assoc. Can., 57–73, 2005.
- Chen, K., Walker, R. J., Rudnick, R. L., Gao, S., Gaschnig, R. M., Puchtel, I. S., Tang, M., and Hu, Z.-C.: Platinum-group element abundances and Re–Os isotopic systematics of the upper continental crust through time: Evidence from glacial diamictites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 191, 1–16, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.004>, 2016.
- Collins, R., Kaner, R., Russo, P., Wold, A., and Avignant, D.: High-pressure phase transformation of platinum sulfide, *Inorg. Chem.*, 18, 727–729, <https://doi.org/10.1021/ic50193a040>, 1979.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M., and Grimes, R.: *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley New York, 1988.
- Crowther, N.: Catalyseurs à base de complexes de platine incorporés dans les murs de silices mesoporeuses périodiques; réactivité en hydrogénation, PhD Thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2007.
- Dembowski, J., Marosi, L., and Essig, M.: Platinum disulfide by XPS, *Surf. Sci. Spectra*, 2, 133–137, <https://doi.org/10.1116/1.1247731>, 1993.
- Filimonova, O. N., Nickolsky, M. S., Trigub, A. L., Chareev, D. A., Kvashnina, K. O., Kovalchuk, E. V., Vikentyev, I. V., and Tagirov, B. R.: The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals, *Econ. Geol.*, 114, 1649–1663, <https://doi.org/10.5382/econgeo.4686>, 2019.

- Filimonova, O. N., Tagirov, B. R., Zotov, A. V., Baranova, N. N., Bychkova, Y. V., Tyurin, D. A., Chareev, D. A., and Nickolsky, M. S.: The solubility of cooperite PtS(cr) at 25–450 °C, Psat–1000 bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids, *Chem. Geol.*, 559, 119968, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119968>, 2021a.
- Filimonova, O. N., Trigub, A. L., Nickolsky, M. S., Chareev, D. A., Kvashnina, K. O., Kovalchuk, E. V., Vikentyev, I. V., Reukov, V. L., and Tagirov, B. R.: The state of platinum in pyrrhotite: X-ray absorption spectroscopy study and implications for the role of Fe sulphides as platinum carriers, *Mineral. Mag.*, 1–43, <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.76>, 2021b.
- Furuseth, S., Selte, K., and Kjekshus, A.: Redetermined crystal structures of NiTe₂, PdTe₂, PtS₂, PtSe₂, and PtTe₂, *Acta Chem Scand*, 19, 257, 1965.
- Galoisy, L., Calas, G., and Arrio, M. A.: High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region, *Chem. Geol.*, 174, 307–319, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00322-3), 2001.
- Gammons, C. H. and Bloom, M. S.: Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2451–2467, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90409-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90409-P), 1993.
- Ghosh, S.: Cisplatin: The first metal based anticancer drug, *Bioorganic Chem.*, 88, 102925, <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.102925>, 2019.
- Glatzel, P., de Groot, F. M. F., Manoilova, O., Grandjean, D., Weckhuysen, B. M., Bergmann, U., and Barrea, R.: Range-extended EXAFS at the L edge of rare earths using high-energy-resolution fluorescence detection: A study of La in LaOCl, *Phys. Rev. B*, 72, 014117, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014117>, 2005.
- Godel, B., Barnes, S.-J., and Maier, W. D.: Platinum-Group Elements in sulphide minerals, Platinum-Group Minerals, and whole-rocks of the Merensky reef (Bushveld Complex, South Africa): Implications for the formation of the reef, *J. Petrol.*, 48, 1569–1604, <https://doi.org/10.1093/petrology/egm030>, 2007.
- Gorczyca, A., Moizan, V., Chizallet, C., Proux, O., Del Net, W., Lahera, E., Hazemann, J.-L., Raybaud, P., and Joly, Y.: Monitoring morphology and hydrogen coverage of nanometric Pt/γ-Al₂O₃ particles by in situ HERFD-XANES and quantum simulations, *Angew. Chem.*, 126, 12634–12637, <https://doi.org/10.1002/ange.201403585>, 2014.
- Grønvold, F., Haraldsen, H., and Kjekshus, A.: On the sulfides, selenides and tellurides of platinum, *Acta Chem Scand*, 14, 1879–1893, 1960.
- Hazemann, J.-L., Proux, O., Nassif, V., Palancher, H., Lahera, E., Da Silva, C., Brillard, A., Testemale, D., Diot, M.-A., Alliot, I., Del Net, W., Manceau, A., Gélébart, F., Morand, M., Dermigny, Q., and Shukla, A.: High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline, *J. Synchrotron Radiat.*, 16, 283–292, <https://doi.org/10.1107/S0909049508043768>, 2009.
- Ho, P. K.-H., Chua, L.-L., Dipankar, M., Gao, X. Y., Qi, D. C., Wee, A. T.-S., Chang, J.-F., and Friend, R. H.: Solvent effects on chain orientation and interchain π-interaction in conjugated polymer thin films: direct measurements of the air and substrate interfaces by near-edge X-ray absorption spectroscopy, *Adv. Mater.*, 19, 215–221, <https://doi.org/10.1002/adma.200601285>, 2007.
- Holwell, D. A., Adeyemi, Z., Ward, L. A., Smith, D. J., Graham, S. D., McDonald, I., and Smith, J. W.: Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy, *Ore Geol. Rev.*, 91, 718–740, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.025>, 2017.
- Huang, H., Liang, C. H., and Penner-Hahn, J. E.: X-ray absorption spectroscopy of dimethylcuprates: evidence for solvent-dependent aggregation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1564–1566, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980619\)37:11<1564::AID-ANIE1564>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980619)37:11<1564::AID-ANIE1564>3.0.CO;2-5), 1998.

- Isaure, M.-P., Albertelli, M., Kieffer, I., Tucoulou, R., Petrel, M., Gontier, E., Tessier, E., Monperrus, M., and Goñi-Urriza, M.: Relationship between Hg speciation and Hg methylation/demethylation processes in the sulfate-reducing bacterium *pseudodesulfovibrio hydrargyri*: Evidences From HERFD-XANES and Nano-XRF, *Front. Microbiol.*, 11, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.584715>, 2020.
- Jeong, H., Yoon, S., Kim, J. H., Kwak, D.-H., Gu, D. H., Heo, S. H., Kim, H., Park, S., Ban, H. W., Park, J., Lee, Z., Lee, J.-S., An, K., and Son, J. S.: Transition metal-based thiometallates as surface ligands for functionalization of all-inorganic nanocrystals, *Chem. Mater.*, 29, 10510–10517, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04387>, 2017.
- Jeong, H.: Synthesis of transition metal-based thiometallates for surface functionalization of all-inorganic nanocrystals, Master thesis, Ulsan National Institute of Science and Technology, 2018.
- Jha, M. K., Lee, J., Kim, M., Jeong, J., Kim, B.-S., and Kumar, V.: Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review, *Hydrometallurgy*, 133, 23–32, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.012>, 2013.
- Jones, P. E. and Katz, L.: The crystal structure of ammonium tris(pentasulfido)platinum(IV) dihydrate, *Acta Crystallogr. B*, 25, 745–753, <https://doi.org/10.1107/S0567740869002913>, 1969.
- Kawde, A.-N., Aziz, M., Baig, N., and Temerk, Y.: A facile fabrication of platinum nanoparticle-modified graphite pencil electrode for highly sensitive detection of hydrogen peroxide, *J. Electroanal. Chem.*, 740, 68–74, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.01.005>, 2015.
- Kelly, S. D., Bare, S. R., Greenlay, N., Azevedo, G., Balasubramanian, M., Barton, D., Chattopadhyay, S., Fakra, S., Johannessen, B., Newville, M., Pena, J., Pokrovski, G. S., Proux, O., Priolkar, K., Ravel, B., and Webb, S. M.: Comparison of EXAFS foil spectra from around the world, *J. Phys. Conf. Ser.*, 190, 012032, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012032>, 2009.
- Kokh, M. A., Akinfiev, N. N., Pokrovski, G. S., Salvi, S., and Guillaume, D.: The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 197, 433–466, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.007>, 2017.
- Kothari, M., Jeon, Y., Miller, D. N., Pascui, A. E., Kilmartin, J., Wails, D., Ramos, S., Chadwick, A., and Irvine, J. T. S.: Platinum incorporation into titanate perovskites to deliver emergent active and stable platinum nanoparticles, *Nat. Chem.*, 13, 677–682, <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00696-0>, 2021.
- Laskar, C., Pokrovski, G. S., Kokh, M. A., Hazemann, J.-L., Bazarkina, E. F., Desmaele, E., Vuilleumier, R.: Platinum speciation and transport in sulfur-rich hydrothermal fluids, *Goldschmidt Virtual Conference 2020*, Online, 21–26 June 2020, <https://doi.org/10.46427/gold2020.1420>, 2020.
- Liu, W., Etschmann, B., Mei, Y., Guan, Q., Testemale, D., and Brugger, J.: The role of sulfur in molybdenum transport in hydrothermal fluids: Insight from in situ synchrotron XAS experiments and molecular dynamics simulations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 290, 162–179, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.08.003>, 2020.
- Llorens, I., Lahera, E., Delnet, W., Proux, O., Braillard, A., Hazemann, J.-L., Prat, A., Testemale, D., Dermigny, Q., Gelebart, F., Morand, M., Shukla, A., Bardou, N., Ulrich, O., Arnaud, S., Berar, J.-F., Boudet, N., Caillot, B., Chaurand, P., Rose, J., Doelsch, E., Martin, P., and Solari, P. L.: High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an x-ray absorption spectroscopy beamline, *Rev. Sci. Instrum.*, 83, 063104, <https://doi.org/10.1063/1.4728414>, 2012.
- Loibl, S., O'Shaughnessy, J., Untch, M., Sikov, W. M., Rugo, H. S., McKee, M. D., Huober, J., Golshan, M., von Minckwitz, G., Maag, D., Sullivan, D., Wolmark, N., McIntyre, K., Ponce Lorenzo, J. J., Metzger Filho, O., Rastogi, P., Symmans, W. F., Liu, X., and Geyer, C. E.: Addition of the PARP inhibitor veliparib plus carboplatin or carboplatin alone to standard neoadjuvant chemotherapy in triple-negative breast cancer (BrighTNess): a randomised, phase 3 trial, *Lancet Oncol.*, 19, 497–509, [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(18\)30111-6](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(18)30111-6), 2018.

- Maurer, F., Jelic, J., Wang, J., Gänzler, A., Dolcet, P., Wöll, C., Wang, Y., Studt, F., Casapu, M., and Grunwaldt, J.-D.: Tracking the formation, fate and consequence for catalytic activity of Pt single sites on CeO₂, *Nat. Catal.*, 3, 824–833, <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00508-7>, 2020.
- Mei, Y., Sherman, D. M., Liu, W., and Brugger, J.: Complexation of gold in S₃⁻-rich hydrothermal fluids: Evidence from ab-initio molecular dynamics simulations, *Chem. Geol.*, 347, 34–42, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.019>, 2013.
- Milburn, G. H. W. and Truter, M. R.: The crystal structures of cis- and trans-dichlorodiammineplatinum(II), *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, 1609, <https://doi.org/10.1039/j19660001609>, 1966.
- Newville, M.: IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting, *J. Synchrotron Radiat.*, 8, 322–324, 2001.
- Ochi, M., Yamada, I., Ohgushi, K., Kusano, Y., Mizumaki, M., Takahashi, R., Yagi, S., Nishiyama, N., Inoue, T., and Irifune, T.: B -Site deficiencies in A -site-Ordered Perovskite LaCu₃Pt_{3.75}O₁₂, *Inorg. Chem.*, 52, 3985–3989, <https://doi.org/10.1021/ic302809v>, 2013.
- Ohba, S., Sato, S., Saito, Y., Ohshima, K.-I., and Harada, J.: Electron-density distribution in crystals of potassium tetrachloroplatinate(II) and influence of X-ray diffuse scattering, 5, 1983.
- Pan, P. and Wood, S. A.: Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions: II. Results at 200° to 350°C and saturated vapor pressure, *Miner. Deposita*, 29, 373–390, <https://doi.org/10.1007/BF01886955>, 1994.
- Passaretti, J. D., Kaner, R. B., Kershaw, R., and Wold, A.: Synthesis of poorly crystallized platinum metal dichalcogenides, *Inorg. Chem.*, 20, 501–503, <https://doi.org/10.1021/ic50216a035>, 1981.
- Penfold, T. J., Karlsson, S., Capano, G., Lima, F. A., Rittmann, J., Reinhard, M., Rittmann-Frank, M. H., Braem, O., Baranoff, E., Abela, R., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Milne, C. J., and Chergui, M.: Solvent-induced luminescence quenching: static and time-resolved X-ray absorption spectroscopy of a copper(I) phenanthroline complex, *J. Phys. Chem. A*, 117, 4591–4601, <https://doi.org/10.1021/jp403751m>, 2013.
- Peyrelade, E.: Élaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d'anode de PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement par CO: étude d'alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 187, 2005.
- Piccolo, L., Afanasiev, P., Morfin, F., Len, T., Dessal, C., Rousset, J. L., Aouine, M., Bourgain, F., Aguilar-Tapia, A., Proux, O., Chen, Y., Soler, L., and Llorca, J.: *Operando* X-ray absorption spectroscopy investigation of photocatalytic hydrogen evolution over ultradispersed Pt/TiO₂ catalysts, *ACS Catal.*, 10, 12696–12705, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03464>, 2020.
- Pokrovski, G. S. and Dubessy, J.: Stability and abundance of the trisulfur radical ion S₃⁻ in hydrothermal fluids, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 411, 298–309, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.035>, 2015.
- Pokrovski, G. S., Roux, J., Hazemann, J.-L., and Testemale, D.: An X-ray absorption spectroscopy study of argutite solubility and aqueous Ge(IV) speciation in hydrothermal fluids to 500 °C and 400 bar, *Chem. Geol.*, 217, 127–145, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.01.006>, 2005.
- Pokrovski, G. S., Borisova, A. Yu., Roux, J., Hazemann, J.-L., Petdang, A., Tella, M., and Testemale, D.: Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 4196–4214, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1549>, 2006.
- Pokrovski, G. S., Tagirov, B. R., Schott, J., Hazemann, J.-L., and Proux, O.: A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 5406–5427, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.06.007>, 2009.

- Pokrovski, G. S., Kokh, M. A., Desmaele, E., Laskar, C., Bazarkina, E. F., Borisova, A. Y., Testemale, D., Hazemann, J.-L., Vuilleumier, R., Ferlat, G., and Saitta, A. M.: The trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 118, e2109768118, <https://doi.org/10.1073/pnas.2109768118>, 2021a.
- Pokrovski, G. S., Escoda, C., Blanchard, M., Testemale, D., Hazemann, J.-L., Gouy, S., Kokh, M. A., Boiron, M.-C., de Parseval, F., Aigouy, T., Menjot, L., de Parseval, P., Proux, O., Rovezzi, M., Béziat, D., Salvi, S., Kouzmanov, K., Bartsch, T., Pöttgen, R., and Doert, T.: An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems, *Geochem. Perspect. Lett.*, 17, 39–44, <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2112>, 2021b.
- Pokrovski, G. S., Desmaele, E., Laskar, C., Bazarkina, E. F., Testemale, D., Hazemann, J.-L., Vuilleumier, R., Seitsonen, A.P., Ferlat, G., Saitta, A.M.: Gold speciation in hydrothermal fluids revealed by in situ high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy, *Am. Min.*, 10, in press, <https://doi.org/10.2138/am-2022-8008>, 2021c.
- Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J. J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trivison, P., Kapoujyan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., Roux, Jp., and Hazemann, J.-L.: FAME a new beamline for X-ray absorption investigations of very diluted systems of environmental, Material and Biological Interests, *Phys. Scr.*, 970, <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a00970>, 2005.
- Proux, O., Lahera, E., Del Net, W., Kieffer, I., Rovezzi, M., Testemale, D., Irar, M., Thomas, S., Aguilar-Tapia, A., Bazarkina, E. F., Prat, A., Tella, M., Auffan, M., Rose, J., and Hazemann, J.-L.: High-energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy: a powerful new structural tool in environmental biogeochemistry sciences, *J. Environ. Qual.*, 46, 1146–1157, <https://doi.org/10.2134/jeq2017.01.0023>, 2017.
- Pryadchenko, V. V., Srabionyan, V. V., Avakyan, L. A., van Bokhoven, J. A., and Bugaev, L. A.: Electronic structure of Pt and Au compounds measured by X-ray emission and X-ray absorption spectroscopies, *J. Phys. Chem. C*, 116, 25790–25796, <https://doi.org/10.1021/jp3073409>, 2012.
- Qureshi, M., Garcia-Esparza, A. T., Jeantelot, G., Ould-Chikh, S., Aguilar-Tapia, A., Hazemann, J.-L., Basset, J.-M., Loffreda, D., Le Bahers, T., and Takanabe, K.: Catalytic consequences of ultrafine Pt clusters supported on $SrTiO_3$ for photocatalytic overall water splitting, *J. Catal.*, 376, 180–190, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.045>, 2019.
- Rao, U. V. (Ed.): *Platinum group metals and compounds*, American Chemical Society, WASHINGTON, D. C., <https://doi.org/10.1021/ba-1971-0098>, 1971.
- Rau, H., Kutty, T. R. N., and Guedes de Carvalho, J. R. F.: High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities, *J. Chem. Thermodyn.*, 5, 291–302, [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80089-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80089-8), 1973.
- Ravel, B. and Newville, M.: *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*, *J. Synchrotron Radiat.*, 12, 537–541, <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>, 2005.
- Roy, M., Gurman, S. J., and van Dorssen, G.: The amplitude reduction factor in EXAFS, *J. Phys. IV*, 7, C2-151, <https://doi.org/10.1051/jp4/1997146>, 1997.
- Rybak, W. K., Cymbaluk, A., Siczek, M., and Skonieczny, J.: Crystallization-induced asymmetric synthesis of nonracemic platinum(IV) polysulfide tris(chelate) complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3675–3679, <https://doi.org/10.1002/ejic.201200479>, 2012.
- Sassani, D. C. and Shock, E. L.: Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000 °C and 5 kbar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2643–2671, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00049-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00049-0), 1998.

- Schmidt, M. and Hoffmann, G. G.: Zum nukleophilen Abbau von Tris(pentasulfido)platinat(IV), $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$, und Bis(pentasulfido)platinat(II), $[\text{Pt}(\text{S}_5)_2]^{2-}$, Z. Für Anorg. Allg. Chem., 452, 112–122, <https://doi.org/10.1002/zaac.19794520116>, 1979.
- Schmitt, B., Bollard, P., Albert, D., Garenne, A., Gorbacheva, M., Bonal, L., Volcke, P., and the SSHADE partner's consortium: SSHADE: "Solid Spectroscopy Hosting Architecture of Databases and Expertise" and its databases. OSUG Data Center. Service/Database Infrastructure. doi:10.26302/SSHADE, 2018.
- Scholten, L., Watenphul, A., Beermann, O., Testemale, D., Ames, D., and Schmidt, C.: Nickel and platinum in high-temperature $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ fluids: implications for hydrothermal mobilization, Geochim. Cosmochim. Acta, 224, 187–199, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.005>, 2018.
- Steudel, R. and Chivers, T.: The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries, Chem. Soc. Rev., 48, 3279–3319, <https://doi.org/10.1039/C8CS00826D>, 2019.
- Tagirov, B. R., Filimonova, O. N., Trigub, A. L., Akinfiev, N. N., Nickolsky, M. S., Kvashnina, K. O., Chareev, D. A., and Zotov, A. V.: Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling, Geochim. Cosmochim. Acta, 254, 86–101, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.023>, 2019.
- Tanley, S. W. M., Schreurs, A. M. M., Kroon-Batenburg, L. M. J., Meredith, J., Prendergast, R., Walsh, D., Bryant, P., Levy, C., and Helliwell, J. R.: Structural studies of the effect that dimethyl sulfoxide (DMSO) has on cisplatin and carboplatin binding to histidine in a protein, Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr., 68, 601–612, <https://doi.org/10.1107/S0907444912006907>, 2012.
- Testemale, D., Argoud, R., Geaymond, O., and Hazemann, J.-L.: High pressure/high temperature cell for X-ray absorption and scattering techniques, Rev. Sci. Instrum., 76, 043905, <https://doi.org/10.1063/1.1884188>, 2005.
- Thomas, S. A., Mishra, B., and Myneni, S. C. B.: Cellular mercury coordination environment, and not cell surface ligands, influence bacterial methylmercury production, Environ. Sci. Technol., 54, 3960–3968, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05915>, 2020.
- Tutt, A., Tovey, H., Cheang, M. C. U., Kernaghan, S., Kilburn, L., Gazinska, P., Owen, J., Abraham, J., Barrett, S., Barrett-Lee, P., Brown, R., Chan, S., Dowsett, M., Flanagan, J. M., Fox, L., Grigoriadis, A., Gutin, A., Harper-Wynne, C., Hatton, M. Q., Hoadley, K. A., Parikh, J., Parker, P., Perou, C. M., Roylance, R., Shah, V., Shaw, A., Smith, I. E., Timms, K. M., Wardley, A. M., Wilson, G., Gillett, C., Lanchbury, J. S., Ashworth, A., Rahman, N., Harries, M., Ellis, P., Pinder, S. E., and Bliss, J. M.: A randomised phase III trial of carboplatin compared with docetaxel in BRCA1/2 mutated and pre-specified triple negative breast cancer "BRCAness" subgroups: the TNT Trial, Nat. Med., 24, 628–637, <https://doi.org/10.1038/s41591-018-0009-7>, 2018.
- Wickenden, A. E. and Krause, R. A.: Polysulfide chelates. II. Desulfuration of PtS_{15}^{2-} and the synthesis of PtS_{10}^{2-} , Inorg. Chem., 8, 779–783, <https://doi.org/10.1021/ic50074a016>, 1969.
- Williams, R. J., Dillin, D. R., and Milligan, W. O.: Structure refinement of potassium chloroplatinate by powder and single-crystal methods, Acta Crystallogr. B, 29, 1369–1372, <https://doi.org/10.1107/S0567740873004577>, 1973.
- Zhang, L., Ren, Y., Liu, X., Han, F., Evans-Lutterodt, K., Wang, H., He, Y., Wang, J., Zhao, Y., and Yang, W.: Chain breakage in the supercooled liquid-liquid transition and Re-entry of the λ -transition in sulfur, Sci. Rep., 8, 4558, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22775-y>, 2018.

Chapitre 4

Stabilité et structure des complexes sulfurés
de platine dans les fluides hydrothermaux

- 4.1 Résumé en français de l'article : « Stability and structure of platinum sulfide complexes in hydrothermal fluids » par C. Laskar, E. F. Bazarkina, M. A. Kokh, J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, E. Desmaele, et G. S. Pokrovski, en préparation de soumission pour le journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

La modélisation de la solubilité des métaux chalcophiles dans les systèmes hydrothermaux riches en soufre est particulièrement délicate étant donné les multiples ligands soufrés potentiels qui peuvent exister en solution ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$, S_n^{2-} , S_3^- , S_2^- , cf. Chapitre 1). Parmi ces ligands, $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ sont généralement les formes de soufre dominantes en solution hydrothermale. La connaissance des complexes du platine formés avec ces ligands est donc la première étape essentielle pour prédire la mobilité de Pt dans de tels fluides et pour pouvoir appréhender sa spéciation dans des systèmes soufrés plus complexes, par exemple en présence de l'ion radicalaire S_3^- (cf. Chapitre 5). Néanmoins, les maigres données disponibles dans la littérature sur le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ sont sujettes à des différences criantes dans la stœchiométrie et la stabilité thermodynamique des complexes prédits en solution (e.g., $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ vs $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ vs $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$). C'est pourquoi l'étude menée dans ce chapitre est apparue comme nécessaire.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité et la structure des complexes sulfurés présents dans les fluides hydrothermaux de moyennes températures (jusqu'à 300 °C) en mettant en œuvre une approche combinant plusieurs méthodes complémentaires comme les expériences en réacteur hydrothermal à cellule flexible en or (FCR), la spectroscopie in situ d'absorption de rayons X (XAS), les modélisations de dynamique moléculaire *ab initio* (FPMD) et de thermodynamique (cf. Chapitre 2). Des mesures en réacteur FCR ont été réalisées dans la gamme de températures 50–300 °C, à des pressions 100–600 bar, en solution aqueuse d'hydrogénure de sodium NaHS (0.3-1.1 molal) et en présence d'excès de sulfure de platine PtS(s) et de sulfures de fer (pyrite et pyrrhotite). L'utilisation du réacteur à cellule flexible permet le prélèvement direct d'un échantillon de fluide, à haute T - P et en évitant les artéfacts des travaux précédents, au cours du temps, mais aussi de modifier in situ la composition du fluide, par ajout d'acide (HCl), de base (NaOH) et/ou d'oxydant (H_2O_2). Les expériences XAS ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne de lumière FAME, avec des solutions aqueuses d'hydrogénure de sodium NaHS et de thioacétamide $\text{CH}_3\text{CNH}_2\text{S}$ à des concentrations entre 1 et 2 molal, à des températures de 250 et 300 °C et une pression de 500 bar. Ces solutions

permettent d'étudier les complexes de Pt avec $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ dans une large gamme de pH (5–10) et de concentration de soufre. Les modélisations de FPMD ont été réalisées à 300 °C et 500 bar avec les complexes $\text{Pt}(\text{HS})^+$, $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$, $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$, et $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$. La méthode d'intégration thermodynamique a été utilisée, en calculant les constantes de formation de chacun de ces complexes. Enfin, une analyse thermodynamique d'équilibres fluide-solide a permis de générer des constantes de stabilité des complexes [Pt-HS].

L'ensemble des résultats obtenus permet de mettre en évidence le complexe $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ comme largement majoritaire en solution, ainsi que de connaître la solubilité du platine dans le fluide en équilibre avec le solide $\text{PtS}(\text{s})$ dans la gamme de température 50–300 °C. Les résultats de XAS en XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) et EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) donnent le degré d'oxydation formel +II pour le platine en solution, avec la présence de ~4 atomes de soufre dans sa première sphère de coordination. Les modélisations de dynamique moléculaire ont démontré que $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ était le complexe le plus stable. Les constantes de formation de chacun des complexes $\text{Pt}(\text{HS})^+$, $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$, $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$, et $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ générées par FPMD ont permis de prédire des solubilités de $\text{PtS}(\text{s})$ proches des concentrations directement obtenues dans les expériences de solubilité à 300 °C (FCR+XAS) (Fig. 4.1). Les expériences de solubilité obtenues à différentes températures en FCR (50, 100, 200, 250, 300 °C) et XAS (250, 300 °C), ont alors permis de déduire les valeurs de la constante de la réaction de solubilité du $\text{PtS}(\text{s})$ en solution : $\text{PtS}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$, $\log_{10}\beta_4$ (Fig. 4.2).

Dans les fluides hydrothermaux naturels en milieu réduit ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ dominants) c'est donc $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ qui va contrôler la solubilité du platine en solution. Néanmoins, cette solubilité reste faible ($<10^{-8}$ molal Pt pour 0.1 molal S dans le fluide). Les fortes concentrations de platine observées dans plusieurs gisements de moyenne température impliquent une forte remobilisation hydrothermale du platine et suggèrent donc l'existence d'autres complexes plus solubles, comme ceux formés avec l'ion radicalaire S_3^- du type $[\text{Pt-HS-S}_3]$, qui seront étudiés dans le Chapitre 5.

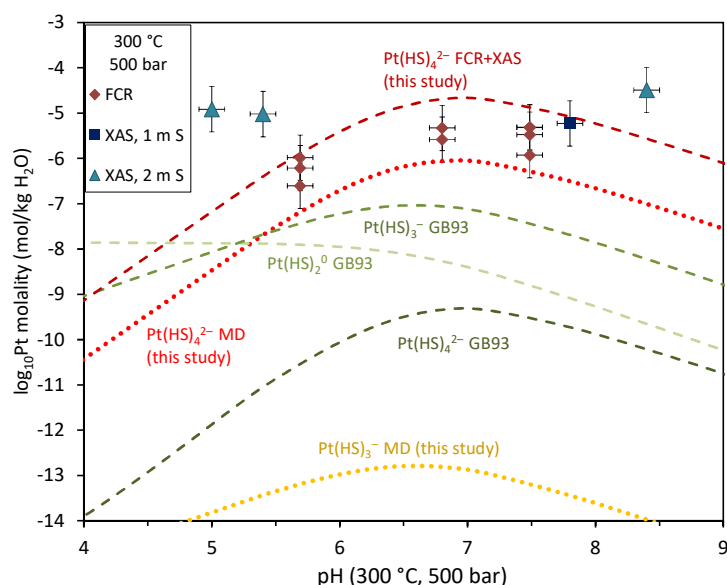


Fig. 4.1. Solubilité de PtS(s) en solution aqueuse en fonction du pH à 300 °C et 500 bar, mesurée en réacteur à cellule flexible (FCR) et par XAS in situ (XAS), et comparée aux simulations FPMD. Le complexe $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ est cohérent à la fois avec les données expérimentales et les simulations MD. Note : toutes les courbes sont calculées pour une concentration de S de 0.9 m.

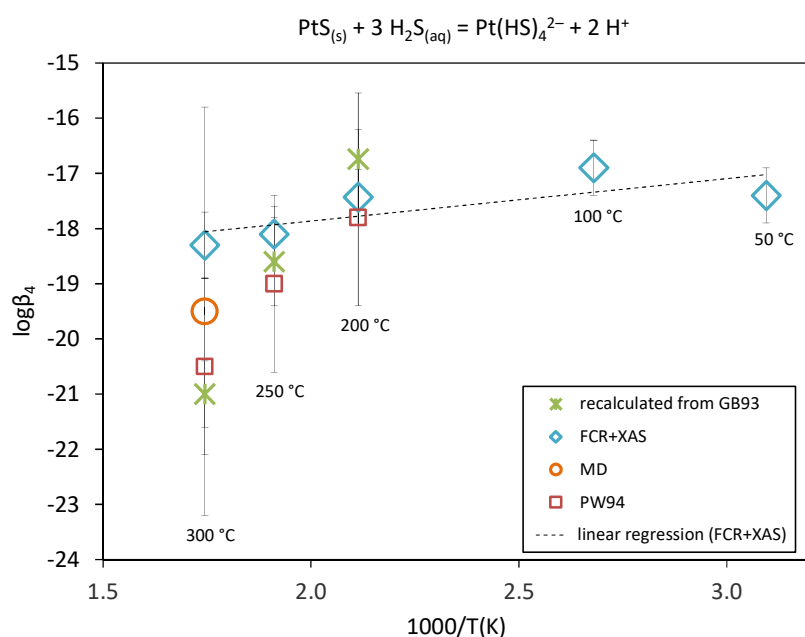


Fig. 4.2. Valeurs de la constante $\log_{10}\beta_4$ en fonction de $1/T$ pour la réaction : $\text{PtS}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(aq)} = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ (β_4). Les données FCR+XAS sont comparées à la constante obtenue par FPMD ainsi qu'aux données de la littérature que nous avons recalculées en supposant que le complexe $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ soit dominant. La droite en pointillé est une régression linéaire des données FCR et XAS obtenues dans ce travail.

Stability and structure of platinum sulfide complexes in hydrothermal fluids

C. Laskar¹, E.F. Bazarkina^{2, 5, 6}, M.A. Kokh¹, J.L. Hazemann², R. Vuilleumier³, E.Desmaele³, and G.S. Pokrovski¹

¹Géosciences Environnement Toulouse (GET), UMR 5563, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Observatoire Midi-Pyrénées, Université Toulouse III Paul Sabatier, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

²Institut Néel, UPR 2940 CNRS, Grenoble, France Univ. Grenoble Alpes, 25, avenue des Martyrs, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

³École Normale Supérieure - PSL Research University, Département de Chimie, Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 8640 PASTEUR, 24, rue Lhomond, F-75005 Paris, France

⁵Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf, 400, Bautzner Landstraße, Dresden 01328, Germany

⁶Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, 35c2, Staromonetnii Pereulok, 119017, Moscow, Russie

*Correspondence: Clément Laskar (clement.laskar@get.omp.eu; clement.laskar@gmail.com)

[In preparation for Geochimica and Cosmochimica Acta](#)

[December 2021](#)

ABSTRACT

Knowledge of the chemical speciation of platinum and solubility of Pt-bearing minerals in hydrothermal fluids is required to assess the fundamental role of geological fluids in Pt transport, remobilization and concentration in the Earth's crust. Here we combined PtS(s) solubility measurements in a hydrothermal reactor allowing fluid sampling, in situ X-ray absorption spectroscopy, and first-principles molecular dynamics simulations to investigate systematically the structure and stability of Pt sulfide complexes in model aqueous $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ - bearing solutions to 300 °C and 600 bar. The results demonstrate that tetrahydrogensulfide Pt(II)(HS)_4^{2-} is the major Pt complex in aqueous solutions saturated with PtS(s) over a large range of sulfide concentrations, from <0.3 to 2.0 molal. The equilibrium constants of the dissolution reaction of PtS(s) generated in this study, $\text{PtS(s)} + 3 \text{H}_2\text{S(aq)} = \text{Pt(HS)}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ (β_4), are described by the simple equation over the temperature range 25–300 °C and pressure range P_{sat} –600 bar, $\log_{10}\beta_4 = 0.77 \times 10^3/T(\text{K}) - 19.4 (\pm 0.5)$. Furthermore, the stepwise formation constants of four Pt(II)-HS complexes Pt(HS)^+ , Pt(HS)_2^0 , Pt(HS)_3^- , and Pt(HS)_4^{2-} were estimated for the first time by molecular dynamics simulations. The generated stability constants indicate that the maximum solubility of platinum in the form of Pt(HS)_4^{2-} in reduced H_2S -dominated hydrothermal fluids at moderate temperatures (≤ 350 °C) is close to 1 ppb at near-neutral pH of 6–8 and S concentrations of 0.1 molal. Although this solubility is much greater than that of Pt-Cl, Pt-OH and Pt-SO₄ complexes at such conditions, it is yet too low to account for significant Pt transport in most shallow-crust hydrothermal systems. Complexes with S-bearing ligands, very likely other than $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ such as S_3^- , would be required to account for Pt hydrothermal mobility. Our results thus provide a basis for more systematic future studies, using combined approaches, of the role of hydrothermal fluids in the behavior of platinum group elements in nature.

Keywords: platinum, sulfur, hydrothermal fluid, solubility, X-ray absorption spectroscopy, molecular dynamics.

1 INTRODUCTION

Platinum group elements (PGEs; Ru, Rh, Pd, Os, Ir, and Pt) are among eagerly sought critical metals for technological fields spanning from the automotive and petrochemical industries to pharmaceuticals and nanomaterials, among which platinum is one of the most largely used (e.g., Ahmadi et al., 1996; Moldovan et al., 2002; Lee et al., 2008; Chong et al., 2018; Kim et al., 2015). Platinum is however a trace element in nature, with average upper crust concentrations of <1 ppb (Chen et al., 2016), and its deposits are very scarce. The majority of actually known economic Pt concentrations comes from mafic magmatic settings where Pt and other PGE are concentrated along with Fe-Ni-Cu sulfide minerals and melts, such as Bushveld, Norilsk and Sudbury from which 95% of economic platinum is extracted (Mungall and Naldrett, 2008; Barnes and Liu, 2012; Mudd and Jowitt, 2014; Barnes et al., 2017). Platinum is intimately associated with reduced sulfur in such settings, being concentrated in pentlandite ((Fe,Ni)₉S₈), chalcopyrite (CuFeS₂), and pyrite (FeS₂), both in the form of solid solutions of Pt sulfides and individual Pt-bearing mineral phases such as platinum metal (Pt) and its alloys, sulfides (Pt^{II}S, and Pt^{IV}S₂), selenides (PtSe₂), arsenides (PtAs₂), tellurides (PtTe₂), stanide (PtSn), bismuthide (PtBi₂), and antimonide (PtSb₂) to name a few (Mcmahon et al., 1997; Hanley, 2005; Hutchinson and Kinnaird, 2005; Zientek, 2012; O'Driscoll and González-Jiménez, 2016; Duran et al., 2017), in which Pt generally exists in three formal oxidation states (0, +II, +IV; Cotton et al., 1988). The mechanisms of Pt concentration in these and other magmatic deposits are believed to be controlled by different processes of fractional crystallization, fractionation and segregation of silicate and sulfide melts (e.g., Kerr and Leitch, 2005; Brenan, 2008; Lorand et al., 2008; Palme, 2008). However, the potential role of aqueous magmatic or post-magmatic fluids in PGE concentration and re-mobilization processes is constantly debated in the literature (e.g., Kanitpanyacharoen and Boudreau, 2013; Le Vaillant et al., 2016a,b; Boudreau, 2019, and references therein). Independently, numerous cases of (re)mobilization and concentration of Pt, as well as other PGE, in various hydrothermal settings such as porphyry Cu-Au-Mo, black-shale hosted gold deposits, and serpentinites from subduction zones (Ballhaus and Stumpfl, 1986; Rehkämper et al., 1997; Wood and Cabri, 2002; Mungall, 2005; Luguët et al., 2008; Arai and Miura, 2016; Barnes and Ripley, 2016; Boudreau, 2019), with Pt concentrations up to 3 orders of magnitude more than its average crustal abundance, point to an important, but often overlooked so far, role of moderate-temperature

(200–500 °C) hydrothermal fluids in Pt transport. Such hydrothermal settings may become potentially exploitable for PGE in the near future. Therefore, knowledge of Pt chemical speciation and solubility in the hydrothermal fluid phase is required to quantify the formation and distribution of Pt resources in nature as well as to optimize the rapidly growing Pt use in technological processes.

The present study is devoted to a systematic determination of the nature, stability and geological role of Pt-sulfide aqueous complexes in shallow-crust hydrothermal fluids. Indeed, among the four major types of ligands in natural fluids (hydroxide, chloride, sulfate and sulfide), the “soft” nature of sulfide species (H_2S , HS^- , S^{2-}) make them the most plausible candidates for binding to the “soft” platinum cations (Pt^{2+} , Pt^{4+}), according to the HSAB theory (Hard and Soft Acids and Basis; Pearson, 1968a,b, 1997).

However, the rare available studies of Pt-HS type complexes at hydrothermal conditions are both inconsistent and controversial. This is because all of them employed the solubility method applied to PtS(s) and $\text{PtS}_2\text{(s)}$ solid phases using hydrothermal reactors, that is intrinsically difficult to use and interpret both because of the low, often ppb-level, Pt dissolved concentrations posing severe analytical challenges, and the narrow pH and sulfur concentration range that may practically be covered by such experiments, often making it ambiguous the derivation of Pt complex stoichiometries from the analysis of solubility dependence on those parameters. For example, Gammons and Bloom (1993) measured PtS(s) solubility in $\text{H}_2\text{S/HS}^-$ solutions (pH 6.4–8.4, 0.4–1.0 m S; where m is molality, mol/kg H_2O , throughout the article) from 200 to 300 °C at saturated vapor pressure (P_{sat}) using fused silica tubes quenched at the end. Their data suggest 3 Pt complexes, Pt(HS)_2^0 , Pt(HS)_3^- and Pt(HS)_4^{2-} , among which di- and tri-sulfide would be more abundant, even though their solubility-pH- H_2S trends were quite scattered to allow robust constraints on the exact Pt species ligation number. Their study contrasts with that of Pan and Wood (1994) who used $\text{H}_2\text{S/SO}_4^{2-}$ solutions of comparable pH and sulfide concentration range (pH 5.9–9.4, 0.3–2.2 m S) to measure PtS/PtS_2 solubility from 200 to 350 °C at P_{sat} using hydrothermal reactors allowing fluid sampling. Those authors tentatively assumed Pt(HS)_2^0 to be the major species even though they failed to provide enough constraints on its stoichiometry, and therefore proposed to the reader a large choice of alternative possible complexes (from Pt(HS)^+ to Pt(HS)_4^{2-}) with their corresponding formation constants. The absolute PtS(s) solubility values

predicted using Pan and Wood's (1994) data are, however, 3 to 4 orders of magnitude higher than that from Gammons and Bloom (1993) at the same temperature and solution compositions. Kokh et al. (2017) measured PtS(s) solubility in H₂O-CO₂ fluids with pH and redox buffered by aluminosilicate, iron sulfite and oxide mineral assemblages at 450 °C and 650–750 bar (pH=4–6, 0.02–0.06 m S), and demonstrated the dominance of the uncharged Pt(HS)₂⁰ complex with solubility values (~1–2 ppb) that are 100 times lower than those predicted by extrapolating Pan and Wood's (1994) data. More recently, Filimonova et al. (2021) measured PtS(s) solubility in dilute H₂S/HS[–] solutions (pH=3–8, 0.01–0.2 m S) at 50–75 °C/1 bar and at 450 °C/1000 bar, using batch reactors quenched at the run end. They interpreted these data by Pt(HS)₂⁰ as the dominant species, with PtS(s) solubility magnitudes at different temperatures matching those of Gammons and Bloom (1993) and Kokh et al. (2017). However, the ppb-level Pt concentrations found may be subjected to significant uncertainties by the use of a quench-based technique that often suffers from elevated analytical backgrounds. Finally, Pokrovski et al. (2021) measured PtS(s) solubility in sulfate-sulfide bearing solutions containing significant concentrations of the trisulfur radical ion S₃[–] within a narrow *T-P* and *S* concentration range (275–300°C, 500–700 bar, 1–2 m S) using different types of hydrothermal reactors (both quench- and sampling-based) and in situ X-ray absorption spectroscopy. Their data show that the presence of S₃[–] enhanced Pt solubility by 3 to 5 log units compared to H₂S-dominated solutions, due to the formation of mixed Pt-HS[–]-S₃[–] species. However, these results of Pokrovski et al. (2021) are based on the choice of data for Pt-HS complexes. This brief overview shows that more systematic data are definitely required to constrain the nature and stability of Pt sulfide complexes, which is unlikely to be achieved using solely bulk solubility approaches.

In the last 10 years significant progress of in situ spectroscopic and molecular modeling approaches have provided unprecedented support to traditional bulk solubility batch-reactor experiments for investigating metal complexation in hydrothermal fluids. In particular, X-ray absorption spectroscopy (XAS) has emerged as the most direct approach to obtain information about the metal oxidation state and coordination, the identity of its ligands in chemical complexes as well as to measure in situ metal dissolved concentrations (Pokrovski et al., 2005, 2006; Bazarkina et al., 2010, 2014; Mei et al., 2015a; Tagirov et al., 2019). Although XAS measurements have been extensively performed on various Pt mineral phases and aqueous

and surface complexes in both technological and geological materials (e.g., Ayala et al., 2001; Peyrelade, 2005; Crowther, 2007; Gorczyca et al., 2014; Scholten et al., 2018; Tagirov et al., 2019; Filimonova et al., 2019), no XAS data are available for sulfur-bearing hydrothermal fluids (with a single exception to the best of our knowledge; Pokrovski et al., 2021), and Pt-HS complexes have never been investigated by XAS. Another rapidly emerging theoretical method, first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations, represents a valuable complementary approach to both solubility and XAS to investigate the structure and stability of metal complexes. The FPMD was applied to the study of numerous complexes in hydrothermal fluids (Au). But in particular, the first-principles thermodynamic integration method, which enables determination of the stepwise formation constants of metal complexes in hydrothermal fluids, as demonstrated for some base and precious metals in S-, Cl- and O- bearing aqueous systems, e.g., U(VI)-O-OH-Cl-NO₃ (Bühl et al., 2006, 2008), Cu(I)-HS-Cl (Mei et al., 2013), (Au/Cu)(I)-Cl (Mei et al., 2014), Pd(II)-HS-Cl (Mei et al., 2015a), Zn(II)-Cl (Mei et al., 2015b), Au(I)-HS-S₃ (Pokrovski et al., 2015), Zn(II)-HS (Mei et al., 2016) and Au-NH₃-OH (Mei et al., 2020).

In this study we attempted to better constrain the nature and stability of Pt-HS complexes in hydrothermal fluid through a combination, for the first time in a single study, of three complementary cutting-edge approaches, solubility measurements, in situ XAS experiments and FPMD simulations. Our results enable better constraints on both the chemical nature and the geological significance of Pt sulfide complexes in hydrothermal fluids, and provide a foundation for future research on metals in hydrothermal fluids, and potentially silicate melts, using combined approaches.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Solid phases

Metallic Pt(s) (Pt⁰) and platinum sulfides, Pt^{II}S(s) and Pt^{IV}S₂(s), were used as solid phases in our solubility and XAS experiments. Both sulfide solids were synthesized by the solid-state method using the protocols of Laskar et al. (2022), which consisted of reacting stoichiometric amounts of Pt and S in sealed silica tubes under argon atmosphere at 750 °C for 10 days. Both phases were also used as Pt(II) and Pt(IV) structural references in XAS experiments (see below). The PtS(s) solid was additionally obtained by hydrothermal synthesis according

to Kokh et al. (2017), by reacting stoichiometric amounts of Pt and S in a 0.1 molal (m) NaOH aqueous solution placed in a titanium reactor at 450 ± 5 °C and 500 ± 20 bar for 11 days. This solid was used as the Pt phase in experiment m35 (see below). Platinum metal as commercially available (GoodFellow; 100 µm thickness sheet, 99.95% Pt) was used as the solid phase in XAS hydrothermal experiments instead of PtS(s) powder to avoid XAS aqueous spectrum contamination by the XAS signal from solid particles getting dispersed in the solution. The Pt metal foil gets sulfidized very quickly in contact with the sulfur-bearing fluid, by forming a homogeneous and strongly adhering layer of PtS(s), which is in equilibrium with the fluid (Pokrovski et al., 2021). For each experiment, a new Pt foil was used to avoid potential cross-contamination; the foil was washed with hot acid (HCl + HNO₃ 5 wt% for 30 min) before each experiment to increase their surface roughness and enable its more rapid and efficient sulfurization.

To limit the oxidation of the fluid during experiment m35, a mineral buffer of pyrite-pyrrhotite (PP), composed of pure pyrite FeS₂(s) (Aldrich) and troilite FeS(s) (Aldrich) was loaded into the reactor, together with the H₂S-rich aqueous solution whose sulfur concentration is large enough (0.5–1 m, see below) to remain almost constant during equilibration and troilite transformation to pyrrhotite. The oxygen fugacity f_{O_2} is thus controlled by the reaction:



yielding f_{O_2} values of several orders of magnitude lower than those in a H₂S/HS⁻/SO₄²⁻ system, thereby ensuring both the thermodynamic stability of PtS(s), as opposed to PtS₂(s) in the presence of sulfate (e.g., Pan and Wood, 1994) during our experiment, and negligibly low concentrations ($< 10^{-8}$ mol.kg⁻¹) of polysulfide ions S_n²⁻ (where $2 \leq n \leq 8$) and the radical S₃⁻ ion that may be very strong complexing agents for Pt (e.g., Pokrovski et al., 2021). At temperatures < 250 °C, pyrrhotite had tendency to transform to pyrite; nevertheless, this FeS(s) consumption had a significant effect neither on aqueous S concentrations nor on the redox potential, which always were within the domain of PtS(s) stability.

X-ray diffraction patterns of all solids before and after the experiment showed a high crystallinity. Small amounts ($< 10\%$) of PtS₂(s) were found in the initial PtS(s) solid-state synthesized phase, likely due to minor excess of sulfur during the synthesis, but had no effect on the solubility which was controlled by PtS(s). Palladium sulfide PdS(s) (synthetic, as per

Bazarkina et al., 2014), and molybdenite $\text{MoS}_2(\text{s})$ (natural) were also present in our experiment. Their solubility was however too low (<10 ppm of the metal) to significantly modify the composition of the fluid, pH or redox. Their solubility data will be subject of another papers. Metallic gold, as the material of the flexible cell, was also present in the hydrothermal-reactor m35 experiment.

2.2 Fluid phase

The source of sulfur in the aqueous solutions used in this study is sodium hydrosulfide NaHS and thioacetamide $\text{CH}_3\text{CNH}_2\text{S}$. Solutions of NaHS were prepared by bubbling $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ through a NaOH aqueous solution (~ 1 or ~ 2 m, depending on the experiment) until saturation. The obtained NaHS solutions were diluted with deoxygenated water (if necessary) and used both in hydrothermal-reactor experiment m35 and XAS experiments Exp1 to Exp9 (Table 1 and 2), with sulfide concentrations of 0.3–2.2 m. Because NaHS solutions are prone to rapid oxidation, the potential presence of polysulfide dianions (S_n^{2-} , $2 \leq n \leq 8$) was investigated by in situ Raman spectroscopy (514.5 nm green laser excitation) in a sapphire cell using the hydrothermal apparatus developed at the Néel Institute (Testemale et al., 2005). The freshly synthesized NaHS solutions (<2 days) were found to be free of polysulfides (within the detection limit of ~ 0.001 m), at 25 to at least 200 °C (P_{sat} to 600 bar). In contrast, a one-year-old NaHS solution showed a bright yellow color and yielded a spectrum with a large peak at 390–510 cm^{-1} at 25 °C/1 bar from polysulfide ions, and a well-defined peak at 535 cm^{-1} at 200 °C/600 bar from the S_3^- radical ion (Trofimov et al., 2009; Pokrovski and Dubessy, 2015; Steudel and Chivers, 2019). Therefore extreme care has been taken in this study to use and handle only fresh and uncolored NaHS solutions to avoid any complexation of Pt with polysulfide ions. Their pH was measured using a combination glass electrode at ambient T - P prior loading into the reactor or spectroscopic cell to quantify the amount of H_2S using the dissociation constant of $\text{H}_2\text{S}=\text{H}^++\text{HS}^-$ ($\text{pK} \sim 7$, 25–300 °C). The value of this constant imposes limitations as to the practical use of NaHS- H_2S solutions at $\text{pH} < 7$, due to rapid massive degassing of the dominant H_2S whose solubility in water is limited (<0.1 m at 25 °C, 1 bar). Therefore to cover more acidic pH, another sulfur source, thioacetamide $\text{CH}_3\text{CNH}_2\text{S}$, was used.

Thioacetamide-bearing solutions were prepared by dissolution of the solid (Aldrich, $\geq 99.0\%$) in deoxygenated water. At temperatures above 150 °C, in near-neutral to moderately

Table 1. Platinum concentration and fluid composition in the system H₂O-NaHS-PtS-Au-FeS-FeS₂ at the indicated *T-P* conditions during the different steps of FCR experiment m35. Detailed experimental concentrations are presented in Table 2.

Run/step	T, °C	P, bar	NaHS, m	H ₂ S _(aq) , m	HCl, m	NaOH, m	H ₂ O ₂ , m	pH ^a	log ₁₀ fO ₂ ^a	m _{Pt, mean} (×10 ⁶), m	log ₁₀ β ₄	N _{exp}	Injected aqueous solution
m35/1	56	320±5	1.04	0.12	–	–	–	7.8	-78	14	-17.6	1	–
m35/10	50	260±10	0.51	0.07	0.48	–	–	5.3	-80	0.11	-17.3	3	–
m35/11	50	440±5	0.51	0.07	0.48	–	–	5.3	-80	0.28	-16.9	2	–
m35/12 ^{b,d}	50	90±10	0.51	0.07	0.48	–	–	5.4	-80	3.8 ^{b,d}	– ^b	2	–
m35/13	50	250±5	0.44	0.06	0.41	0.04	–	5.8	-80	2.3	-16.7	2	NaOH
m35/14 ^d	50	260±5	0.15 ^c	0.05	0.35	0.03	0.29	6.4	-65	2.9 ^d	-15.8 ^d	2	H ₂ O ₂
m35/9	100	250±5	0.51	0.07	0.48	–	–	5.0	-67	0.12	-16.9	3	–
m35/2	200	470±40	1.04	0.12	–	–	–	7.1	-49	3.4	-17.9	2	–
m35/8	200	300±50	0.51	0.07	0.48	–	–	5.0	-50	0.21	-16.8	2	H ₂ O
m35/3	250	510±70	1.04	0.12	–	–	–	7.3	-42	3.1	-18.4	4	–
m35/7	250	400±100	0.67	0.09	0.62	–	–	5.3	-43	0.60	-17.5	5	H ₂ O
m35/4	300	470±50	1.04	0.12	–	–	–	7.5	-36	3.3	-19.0	3	–
m35/5	300	450±30	1.01	0.11	0.29	–	–	6.8	-37	4.0	-18.9	2	HCl
m35/6	300	490±40	0.81	0.10	0.71	–	–	5.7	-38	0.68	-18.5	3	HCl
Error	±1		±10%	±10%	±5%	±5%	±5%	±0.1	±1	±10%	±0.5		

m denotes the number of moles of each solute per kg of water (mol/kg H₂O); N_{exp} corresponds to the number of samples for m_{Pt, mean} calculation; the x number in m35/x (1≤x≤14) represents the chronological order of the corresponding step. See Table 2 for more analytical details; P is reported as the mean value with 1 standard deviation accounting for pressure variations during a given step.

^a pH and fO₂ are calculated from composition of the experiment at different step with HCh software.

^b samples are likely not representative because of a potential leak at this stage; they were ignored in further interpretation.

^c injection of H₂O₂ oxidizing solution makes some sulfur (0.18 mol) precipitate in the system.

^d not considered in thermodynamic modelling.

Table 2. Fluid composition measured in the system H₂O-NaHS-FeS-FeS₂-PtS-Au at the indicated *T-P* conditions (experiment #m35) using a gold flexible cell reactor. The initial aqueous solution contains 171 g of NaHS (0.96 mol/kg soln) + H₂S(aq) (0.1 mol/kg soln).

	Duration days	T °C	P bar	Pt ppm	Pt (×10 ⁶) mol/kg soln	Au ppm	S _{tot} mol/kg soln	Na mol/kg soln	Cl mol/kg soln	S _{red} (with I ₂) mol/kg soln	S _{red} (with ZnAc) mol/kg soln	S _{red} (mean) mol/kg soln	SO ₄ ²⁻ mol/kg soln
#m35/1	4	56	320	2.5	13	20.3	— ^d	1.12	0.00	1.03	0.94	0.99	<0.01
#m35/2	7 ^e	200	498	0.61	3.1	13.5	0.94	0.91	0.00	0.97	0.99	0.98	<0.01
	11 ^e	200	432	0.64	3.3	12.4	0.99	0.93	0.00	0.95	1.03	0.99	<0.01
#m35/3	13 ^e	250	503	0.45	2.3	29.0	1.00	0.93	0.00	0.96	0.93	0.95	<0.01
	18 ^e	250	442	0.46	2.4	26.9	1.01	0.93	0.00	0.89	-	0.89	<0.01
	21	250	421	0.91	4.7	44.3	1.14	1.12	0.00	0.89	-	0.89	<0.01
	24	250	483	0.48	2.4	44.4	1.13	1.11	0.00	0.93	0.94	0.94	<0.01
#m35/4	28	300	523	0.95	4.9	113	1.11	1.06	0.00	0.92	0.95	0.93	<0.01
	32	300	464	0.94	4.8	109	1.10	1.01	0.00	0.90	0.95	0.93	<0.01
	35	300	425	0.65	3.3	106	1.10	0.87	0.00	0.98	0.94	0.96	<0.01
	35 ^e	300	414	0.23	1.2	87.7	0.96	0.90	0.01	0.98	0.94	0.96	<0.01
#m35/5, Injection HCl (10.1 g; 3.2 mol/kg soln)	5	300	478	5.4	28	226	1.18	1.03	0.27	0.84	0.87	0.85	<0.01
	7	300	416	0.92	4.7	133	1.21	1.11	0.28	0.83	0.84	0.84	<0.01
	7	300	462	0.51	2.6	188	1.09	1.00	0.25	0.80	0.87	0.83	<0.01
#m35/6, Injection HCl (21.5 g; 2.9 mol/kg soln)	3	300	524	0.62	3.2	52.5	— ^d	0.84	— ^d	0.71	0.68	0.69	<0.01
	3	300	499	0.20	1.0	48.5	— ^d	0.85	— ^d	0.71	0.68	0.69	<0.01
	7	300	477	0.12	0.61	34.6	— ^d	0.84	— ^d	0.74	0.72	0.73	<0.01
	10	300	434	0.048	0.25	34.0	— ^d	— ^d	— ^d	0.74	0.69	0.72	<0.01
#m35/7, Injection H ₂ O (14.5 g)	3	250	502	0.091	0.47	13.6	— ^d	— ^d	— ^d	0.64	0.60	0.62	<0.01
	7	250	443	0.24	1.2	15.0	0.68	0.66	0.65	0.62	0.53	0.58	<0.01
	11	250	383	0.18	0.91	12.2	0.67	0.68	0.64	0.67	0.58	0.62	<0.01
	14	250	303	<0.02 ^a	<0.09	12.3	0.71	0.71	0.69	0.61	0.67	0.64	<0.01
	16	250	467	0.028	0.14	9.5	0.67	0.75	0.69	0.59	0.60	0.60	<0.01
#m35/8, Injection H ₂ O (24.1 g)	8	200	345	0.068	0.35	5.4	0.56	0.55	0.52	0.50	0.48	0.49	<0.01
	11	200	269	<0.02 ^a	<0.09	5.0	0.56	0.59	0.55	0.51	0.49	0.50	<0.01

Table 2 continued

#m35/9													
19	100	249	<0.02 ^a	<0.09	<4 ^a	0.55	0.58	0.54	0.50	0.48	0.49	<0.01	
22	100	245	0.038	0.20	<4 ^a	0.53	0.53	0.50	— ^d	0.47	0.47	<0.01	
25	100	251	<0.02 ^a	<0.09	<4 ^a	0.54	0.57	0.51	— ^d	0.49	0.49	<0.01	
#m35/10													
36	50	255	0.025	0.13	<4 ^a	0.54	0.56	0.51	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01	
39	50	269	0.011	0.055	<4 ^a	0.52	0.54	0.49	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01	
43	50	267	0.023	0.12	<4 ^a	0.54	0.56	0.52	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01	
#m35/11													
50	50	441	0.063	0.32	<4 ^a	0.54	0.56	0.52	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01	
61	50	444	0.042	0.21	<4 ^a	0.53	0.56	0.52	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01	
#m35/12													
68 ^c	50	92	0.28	1.4	2.10	0.47	0.49	0.44	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01	
77 ^c	50	83	1.1	5.7	5.0	0.50	0.55	0.49	— ^d	0.47	0.47	<0.01	
#m35/13, Injection NaOH (15.0 g; 0.5 mol/kg soln)													
9	50	262	0.76	3.9	3.46	0.42	0.55	0.40	— ^d	0.37	0.37	<0.01	
15	50	248	0.094	0.48	1.52	0.39	0.49	0.37	0.42	0.41	0.41	<0.01	
#m35/14, Injection H ₂ O ₂ (13.5 g; 1.7 mol/kg soln)													
6	50	255	0.58	3.0	10.0	0.15	0.45	0.33		0.13	0.13	<0.01	
11	50	266	0.43	2.2	12.1	0.16	0.47	0.35	0.15	0.14	0.14	<0.01	
Error	±2	±10%	±10%	±10%	±10%	±10%	±5%	±5%	±10%	±10%	±10%		

Samples were diluted between 700 and 3,800 times depending on their S concentration before being analyzed by ICP-MS, to avoid sulfur concentration >5 ppm.

^a values under the limit of quantification (LoQ) of 20 ppt for Pt, and 2.3 ppb for Au.

^b not measured but assumed to be equal to 0.47 mol/kg soln regarding values at 22, 25 and 77 days, as there was no injection meanwhile.

^c samples probably not representative because of a potential leak at this stage.

^d '—' means not measured.

^e samples for metal analysis were extracted from the reactor with a gas-tight syringe, and not with a titanium vial as for all other samples.

Table 3. Platinum concentration and fluid composition from XAS solubility experiments at the indicated *T-P* conditions. Pt concentration were determined at the Pt-L_{III} absorption edge with fluorescence mode signals.

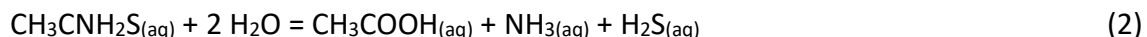
#	Composition	duration, hours	T, °C	P, bar	pH ^a	log ₁₀ fO ₂ ^a	Δμ _{fluo} × 10 ³	d _{fluid} , g.cm ⁻³	m _{Pt} ^b × 10 ⁶ , m	log ₁₀ β ₄
Exp1	NaHS (1.96 m) + H ₂ S (0.07 m)	14.0	250	500	7.7	-39	0.19±0.02	0.93	9.1±0.8	-18.3
Exp3	CH ₃ CNH ₂ S (2.16 m)	14.0	250	500	5.4	-41	1.5±0.5	1.00	60±20	-17.2
Exp4	NaHS (2.01 m) + H ₂ S (0.01 m)	17.6	300	500	8.4	-35	0.62±0.05	0.87	36±2	-17.8
Exp6	CH ₃ CNH ₂ S (2.44 m) + HCl (1.06 m)	14.5	300	500	5.0	-36	0.29±0.05	0.99	12±2	-17.5
Exp7	NaHS (0.92 m) + H ₂ S (0.05 m)	13.6	300	500	7.8	-34	0.16±0.01	0.83	6.2±0.4	-18.3
Exp8	CH ₃ CNH ₂ S (2.16 m)	13.6	300	500	5.4	-36	0.24±0.05	0.95	10±2	-18.1
Exp9	NaHS (2.02 m) + NaOH (0.58 m) + H ₂ S (0.02 m)	16.6	300	500	10.0	-36	0.15±0.02	0.89	8.1±0.8 ^b	-16.8 ^b
Error			±1	±10	±0.1	±1		±0.03		±0.5

Fluorescence calibration were performed with aqueous solutions of K₂PtCl₄, taking into account the absorption of the fluid and the distance of the sample to the detector; m denotes the number of moles of each solute per kg of water (mol.kg⁻¹ H₂O).

^a pH and fO₂ are calculated from composition of the experiment with HCh software at the experimental *T-P*.

^b not taken into account in the thermodynamic analysis of Pt(HS)₄²⁻.

acidic solutions thioacetamide decomposes to acetic acid CH_3COOH , ammonia NH_3 , and H_2S (Pokrovski et al., 2008):



Acetic acid is kinetically stable at our moderate temperatures (<300 °C) within the run duration, and is known to start decomposing significantly only above 320–350 °C (Li et al., 2017). Care was taken when preparing HCl-acidified solutions and their quickly loading and pressurizing in the spectroscopic cell (e.g., Exp6) to avoid early hydrolysis of thioacetamide and partial H_2S release. Thus the thioacetamide solution was quickly loaded (<10 min) and put under pressure in the XAS cell.

2.3 Experimental and analytical setups

2.3.1 Flexible-cell reactor with rapid sampling

The solubility of PtS(s) was investigated using a flexible-cell hydrothermal reactor (FCR) allowing fluid sampling (Coretest®), in aqueous NaHS – NaCl solutions in the temperature range 50–300 °C and the pressure range 100–600 bar (experiment m35, Tables 1 and 2). The reactor (Rosenbauer et al., 1993) is equipped with a 100–200 cm^3 flexible inner cell made of gold (99.99% purity) and a rapid sampling device adapted to S-rich fluids (Kokh et al., 2020). Sampling procedures are detailed in Kokh et al. (2017, 2020). The cell was loaded with the solids (PtS , 0.15 g; PdS , 0.4 g; MoS_2 , 1.0 g; FeS , 2.0 g; FeS_2 , 1.8 g) and a NaHS solution (1.04 m NaHS + 0.12 m H_2S) under argon Ar atmosphere. Then the cell was rapidly compressed to remove the gas phase; the whole experiment was conducted in a single-phase liquid domain. Multiple (2 to 4) fluid samplings were periodically performed at each temperature step, from 56 up to 300 °C and down to 50 °C at pressures from 100 to 500 bar (depending on the step, see Tables 1 and 2). Injections of water and HCl/NaOH and H_2O_2 concentrated solutions were performed through the sampling line at some of the steps to modify sulfur concentration, pH or redox in the experimental fluid. When HS^- is the main sulfide specie in the fluid, until the step m35/4, the solution could be directly sampled with a gas-tight syringe to measure the pH of the fluid.

2.3.2 Analytical methods

In each step of solubility experiment m35 (Table 1 and 2), multiple fluid samples (usually 3 to 4, 1 to 2 g each) were extracted from the flexible cell. Each sample was destined to a different analysis (see Kokh et al., 2017, 2020 for more details). Very briefly : sample (1) removes the residual solution present in the sampling tube from previous injection or sampling to avoid cross-contamination, it was rejected; sample (2) was titrated for reduced sulfur with diiodine I_2 placed in the sampling vial; sample (3) was trapped in ultrapure 30 wt% NH_3 aqueous solution to measure total metal and sulfur concentrations; sample (4) was trapped in a 1 M zinc acetate $Zn(CH_3COOH)$ aqueous solution to precipitate ZnS (titrated afterwards with I_2 , see below) and to measure sulfate SO_4^{2-} concentrations in the supernatant. The diiodine I_2 reacts with both sulfide and polysulfide species. The zinc acetate $Zn(CH_3COOH)$ reacts only with sulfide ($H_2S + HS^- + NaHS^0$) to form the ZnS solid. Vials containing ZnS (sample (4)) were acidified with HCl (18 wt%) in the presence of an excess of I_2 , which was back-titrated with sodium thiosulfate $Na_2S_2O_3$ (0.1 mol.L^{-1}) to determine the sulfide concentration. Sample (3) was separated in two fractions: one for metal concentration analysis, and the other for the analysis of total sulfur, which was converted to sulfate by addition of 2 mL of 30 wt% hydrogen peroxide H_2O_2 aqueous solution. The fraction for metal analyses was collected in cleaned Teflon vials (Savillex®) and treated as followed: i) evaporation of the solution in the vial on a hot plate ($\sim 70^\circ C$); ii) addition of ~ 5 mL of aqua regia (1/3 nitric acid HNO_3 , 2/3 hydrochloric acid HCl) in the closed vial ($\sim 120^\circ C$ for 3 hours); iii) evaporation of aqua regia on a hot plate ($\sim 70^\circ C$); iii) dilution of the remaining solution with ultra-pure doubly-distilled acids (0.5 wt% of HNO_3 and 1.5 wt% of HCl in water). The use of aqua regia and HCl - HNO_3 matrix is indispensable to fully solubilize the very poorly soluble $PtS(s)$ precipitates and to keep Pt in acidic solution as soluble chloride species $Pt^{II}Cl_4^{2-}$ and/or $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$.

Concentrations of Pt and Au were measured with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and/or inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Samples for ICP-MS were further diluted, just one day before the analytical session, in a 2 wt% HNO_3 , to reduce the Cl^- ion concentrations which are a source of instability and elevated analytical noise in the ICP-MS analysis. In addition, the maximum total dissolved load did not exceed 100 ppm in our samples, and total sulfur content did not exceed 5 ppm. An ICP-MS Element XR machine was used in our study, allowing limits of detection (LoD) as low as 1 ppt

Pt and a limit of quantification (LoQ) of 10 ppt Pt. Two standard solutions (18.34 and 0.187 ppb Pt) were used for calibration and showed an excellent signal linearity ($R^2_{xy} > 0.999$). Both ^{194}Pt and ^{195}Pt isotopes yielded identical Pt concentrations (within $\pm 2\%$) demonstrating the absence of spectral interferences. ICP-OES was used to analyze gold and sulfur in a matrix of 0.5 wt% HNO_3 plus 1.5 wt% HCl . Chloride Cl^- and sulfate SO_4^{2-} concentrations were determined by high-pressure liquid chromatography (HPLC) in water-diluted samples. Sodium ion Na^+ concentrations were measured using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) in a matrix of 2 wt% HNO_3 .

2.3.3 *X-ray absorption spectroscopy*

The X-ray absorption spectroscopy measurements (X-ray absorption near edge structure, XANES, and extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) at the Pt-L_{III} edge ($\sim 11,56$ keV) were performed at beamline BM30b-FAME (Proux et al., 2005) of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. The beamline has an X-ray optics setup with a Si(220) double-crystal monochromator with sagittal focusing for choosing the energy of X-rays delivered from a bending magnet, and two Rh-coated mirrors for harmonic rejection and vertical focusing, yielding a beam spot on the sample of $200 \times 300 \mu\text{m}^2$. For transmission mode, silicon diodes collect scattered radiation from a Kapton foil placed in the incidental and transmitted X-ray beam. For fluorescence mode, a Canberra solid-state germanium 13-element detector is placed in the right-angle geometry to the incident beam. The energy calibration of each scan was monitored in transmission mode using a Pt metal foil whose L_{III}-edge energy was set to 11,564.0 eV as the maximum of the spectrum first derivative. Reference solid compounds, PtS(s) and PtS₂(s), were diluted with boron nitride (BN) powder to achieve an above-edge absorbance of ~ 1 , pressed in 5-mm diameter pellets and recorded in transmission mode at ambient conditions. The experimental solutions were placed in the glassy-carbon inner cell (volume ~ 0.2 – 0.3 mL) of the hydrothermal apparatus developed at the Néel Institute (Testemale et al., 2005; see also Pokrovski et al., 2006 for details) and recorded at 250 and 300 °C at 500 bar in fluorescence mode (Table 3). A round-shape cut Pt metal foil (thickness 0.5 mm) was also placed at the cell bottom well outside the X-ray beam passage, to measure, from the amplitude of fluorescence spectra in the fluid, the solubility of PtS(s) that rapidly formed at the metal surface (see section 2.1).

To achieve the necessary spectral statistics required for accurate analysis of the EXAFS spectral part of the solutions at low Pt concentrations (1–20 ppm Pt), at least 10 to 20 scans of 40 min acquisition time each were necessary for all experiments. The acquired XAS spectra were analyzed using the Athena and Artemis software (Ravel and Newville, 2005) based on the IFFEFIT program (Newville, 2001) and following previously established protocols (e.g., Pokrovski et al., 2005; Laskar et al., 2022). Spectra were normalized to the absorption edge height, and atomic-background subtracted, with a normalization order of 3. Exploitable k-ranges were in the range 3–12 Å⁻¹. A Fourier Transform (FT) was applied to extract the frequency-dependent contributions from the backscattering atoms, using a Kaiser-Bessel window with a dk value of 3.0. Fits were performed in R-space on both real and imaginary parts of FT to obtain the structural information, such as the interatomic distances (R), the mean square displacement bond length for a given scattering path (so called Debye-Waller factor, σ^2), and ΔE , which is a non-structural parameter accounting for energy shift between experimental spectrum and FEFF calculations that were used to calculate the amplitude and phase electron scattering factors for neighboring atoms. Fits were performed with k-weighting of 1, 2 and 3 to diminish correlations between ($N \times S_0^2$) and σ^2 , and R and ΔE , and to improve fit robustness (Ravel and Newville, 2005). The amplitude reduction factor S_0^2 , which is critical for accurate derivation of coordination numbers, was set to 0.80 as established on the basis of EXAFS regressions of a large number of Pt reference compounds (Laskar et al., 2022).

The absorption edge height in transmission mode, which may be used for straightforward determination of dissolved absorber concentrations from XAS spectra (e.g., Pokrovski et al., 2005, 2006), was too small to be quantified at low Pt concentrations. Alternatively, the absorption edge height in fluorescence mode is much greater and could be accurately determined, but required signal calibrations as a function of detector position and matrix absorption corrections to be converted into metal concentration (e.g., Bazarkina et al., 2014; Pokrovski et al., 2021b). Calibrations of the fluorescence signal were performed using 3 solutions of K₂PtCl_{4(aq)} of ~1, 10 and 100 ppm Pt, with addition of NaCl to adjust the matrix absorbance to be similar to that of the experimental solutions (see Appendix A for details). The calibrations were made as a function of detector and sample positions, because they were varied during the experiment to optimize the fluorescence signal depending on the Pt

experimental concentration (see Appendix A for more details). The Pt concentration m_X in each scan is determined as:

$$m_X = \frac{m_{X,STD}\Delta\mu}{\Delta\mu_{STD,corr}} \quad (3)$$

where m_X and $m_{X,STD}$ are the Pt experimental and standard concentrations, respectively (in mol.L⁻¹), and $\Delta\mu$ and $\Delta\mu_{STD,corr}$ are, respectively, the absorption edge height of the sample, and the corrected absorption edge height of the standard as the same absorbance and position as the experimental sample. The obtained volumetric concentration was converted to molality using the fluid density at the experimental T - P estimated assuming that it is equal to that of aqueous NaCl solution of the same solute weight concentration (Pokrovski et al., 2009). The combined uncertainty on Pt concentration determination is 10 to 20% of the value, depending on the experiment (Table 3).

2.4 Thermodynamic modeling

Equilibrium thermodynamic calculations were performed to quantify the fluid chemical speciation and the solubility controlling parameters (pH, fO_2 , activity of sulfur ligands) in order to both optimize the choice of experimental solution compositions and to derive Pt species stoichiometry and stability constants. The sources of thermodynamic data used in these calculations are reported in Table S1 (see Appendix). Data for major aqueous species were taken from the updated version of the Supcrt92 database (Johnson et al., 1992), based on the revised and extended Helgeson-Kirkham-Flowers model (HKF; Tanger and Helgeson, 1988; Oelkers et al., 2009; Sverjensky, 2019). More recent data were taken for polysulfide dianions (S_n^{2-} , $2 \leq n \leq 8$; Barré et al., 2017), S_3^- radical ion (Pokrovski and Dubessy, 2015), and HCl^0 (Tagirov et al., 1997). The properties of aqueous volatile non-electrolyte species (H_2S , SO_2 , H_2 , and O_2) were adopted according to the equation of state of Akinfiev and Diamond (2003). The $NaHS^0$ ion pair, which is an important part of reduced sulfur at $pH \geq 7$, was also included assuming that its dissociation constant is equal to that of NaCl at all T - P . The standard state of solid phases and H_2O is unit activity in all temperatures and pressures, the standard state of aqueous species is 1 molal aqueous solution whose behavior is ideal. The HCh software (Shvarov, 2008) was used in equilibrium thermodynamic calculations. The module OptimA connected to HCh (Shvarov, 2015) was used to identify the dominant Pt-HS

species and to optimize their Gibbs energy by regression of the experimental datapoints of Pt concentrations obtained at a given T - P condition and taking into account the datapoints relative weights (equal to $1/\sigma$, with σ the standard deviation in $\log_{10}$ unit). The overall errors on the resulting constants of dissolution reaction of PtS(s) with formation of Pt-HS complexes (see below), which stem from the experimental datapoints scatter and the uncertainties in the thermodynamic properties are typically less than $\pm 0.5 \log_{10}$ units (see Pokrovski et al., 2015, 2021 for a more detailed assessment of errors related to the choice of thermodynamic data).

2.5 Thermodynamic analysis of experimental data from the literature

To provide more thermodynamically consistent comparisons between the stability constants of Pt-HS complexes derived in this study and in previous work, the same thermodynamic data frame must be used. This is because the interpretation of PtS(s) solubility data in terms of the dominant Pt-HS complexes as a function of pH, redox and sulfide ligand activity is strongly dependent on the exact values of those parameters which are in turn calculated using thermodynamic data sources that were different in different studies. Therefore, we attempted to reanalyze the large set of PtS(s) solubility data acquired in the seminal work of Gammons and Bloom (1993) using our thermodynamic database (Table S1) and robust thermodynamic analysis tools (OptimA) which were not available at the time of the original work. These authors studied PtS(s) solubility between 200 and 300 °C at P_{sat} in NaHS-NaOH-HCl aqueous solutions with sulfide concentrations of 0.4–1.0 m in the pH range 6.4–8.4. These conditions are very similar to those used in our study. The set of solubility datapoints at each temperature (16, 13 and 14 datapoints at 200, 250, and 300 °C, respectively, Table A5 in Gammons and Bloom, 1993) has been processed using the thermodynamic software OptimA coupled with HCh to reprocess the data in terms of Pt-HS species stoichiometry found in our own experiments (in particular $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$, see section 3) and to derive their stability constants. In these calculations, we also took into account the amount of H_2S in the vapor phase, which represented between 20 and 30% of the total experimental tube volume (from our communication with C. Gammons).

No attempt was made to re-process in a similar way the data of Pan and Wood (1994) and Filimonova et al. (2021) because their speciation is likely to be different from ours. Filimonova et al. (2021) used far more dilute H_2S solutions (< 0.1 m) in which lower-ligation

number complexes are likely dominant (e.g., $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$). Pan and Wood (1994) employed sulfate-sulfide solutions in which tri-sulfur ion or polysulfide dianions Pt complexes might be predominant rather than Pt-HS. In addition, we have identified errors in the reported stability constants for some of the suggested Pt-HS species in their study (e.g., for $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ and $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ in their Table 4). Therefore we manually recalculated Pan and Wood's (1994) values for these complexes using the reported Pt solubility, H_2S activities and pH (from their Table 3). The re-processed or recalculated values from these previous studies are reported in Table 6 and will be compared with our own results in section 4.

2.6 First-principles molecular dynamics simulations

First-Principles Molecular Dynamics (FPMD) simulations (Car and Parrinello, 1985) were conducted in the canonical ensemble NVT (constants number of particles N , volume V and temperature T). A Nosé-Hoover thermostat (Evans and Holian, 1985) was used to control the temperature of each run. The PBE exchange-correlation functional (Perdew-Burke-Ernzerhof; Perdew et al., 1996; Perdew and Levy, 1997) was used because it usually yields good results for heavy transition metals such as Pt (Vícha et al., 2015). The simulation code for FPMD was CP2K (Kühne et al., 2020). The interatomic distances of the complexes were initially optimized by static Density Functional Theory (DFT), using the Orca program (Neese, 2012, 2018) and with PBE0 exchange-correlation functional (Adamo and Barone, 1999).

The first-principles thermodynamic integration method (Resat and Mezei, 1993; Sprik and Ciccotti, 1998; Bühl et al., 2006, 2008; Mei et al. 2013, 2014, 2015a, 2015b, 2016, 2020) was used to estimate the energetics of complexation reactions between the Pt^{2+} ion and the HS^- ligands. The approach consists of fixing the bond length between the central Pt ion and one S atom in the surrounding HS^- ligands, to determine the force applied to the system to keep this Pt-S distance at the constant length. The force is approximated by a Lagrange multiplier (Sprik and Ciccotti, 1998) when the Pt and S atoms are pulled apart from the equilibrium distance when the ligand HS^- is in the first coordination shell of Pt (~ 2.3 Å), up to a much longer distance at which Pt does not physically interact any more with the ligand ($>5-6$ Å). Then the time-averaged forces calculated at each Pt-S distance were integrated along the distance path, to obtain the corresponding Pt-S bond free-energy as a function of Pt-S distance. We then derive the stepwise reaction constants estimating the volume in phase-

space corresponding to the formation of a Pt-S bond. To do so, we model the Pt-S bond as a spring (Ramachandran et al., 2008), as detailed in Appendix A. The stepwise reaction constants thus obtained are independent of the accessible volume for the free species in the simulation box.

We used a box of 128 water molecules and one complex among the different Pt-HS complexes (Fig. 1). This configuration corresponds to a sulfur concentration of 0.5 to 2 molal similar to that in our experiments. The size of the cubic box ($17.0 \times 17.0 \times 17.0$ Å, Table 4) was the same for all runs, to have an equivalent water density surrounding the complex, with a pressure in the range 500–700 bar. The box contained no counter-ions in order to accelerate the simulations and to have all HS⁻ ions bounded to Pt. The presence of 2 additional Na⁺ with the Pt-S bond-length fixed at 2.80 Å for a run with the job No. 4 configuration (see Table 4) was tested and gave the same force value in the limit of the uncertainty than without the 2 Na⁺. The presence of free (unbound) HS⁻ ions in the box might have influenced the force determination and thus was avoided. The simulation box therefore was electrically charged (-2, -1, 0 and +1 for jobs 4, 3, 2 and 1, respectively), but it had no influence on the force determination, in the absence of redox reactions in our case. Note that the number of water molecules in our simulations is much greater than in previous studies (e.g., Mei et al., 2015a; N(H₂O)=55). The greater number was preferred to avoid fictive interactions within the complex when it is close or beyond the box boundary and one of its atoms might

Table 4. Solution composition, temperature, pressure and density of Pt(II)-HS solutions used in FPMD simulations of this study.

Job No.	Solution composition	T, °C	P, bar	Cubic box size, a ³ a, Å	Density, g.cm ⁻³		x	log ₁₀ K _x
4	1 Pt, 4 HS and 128 H ₂ O	300	500	17.0	0.84	Pt(HS) ₃ ⁻ + HS ⁻ = Pt(HS) ₄ ²⁻	4	6.6±1.0
3	1 Pt, 3 HS and 129 H ₂ O	300	550	17.0	0.83	Pt(HS) ₂ ⁰ + HS ⁻ = Pt(HS) ₃ ⁻	3	10.4±0.9
2	1 Pt, 2 HS and 130 H ₂ O	300	600	17.0	0.82	Pt(HS) ⁺ + HS ⁻ = Pt(HS) ₂ ⁰	2	9.7±0.8
1	1 Pt, 1 HS and 131 H ₂ O	300	650	17.0	0.81	Pt ²⁺ + HS ⁻ = Pt(HS) ⁺	1	10.2±1.0
				±10	±0.3			

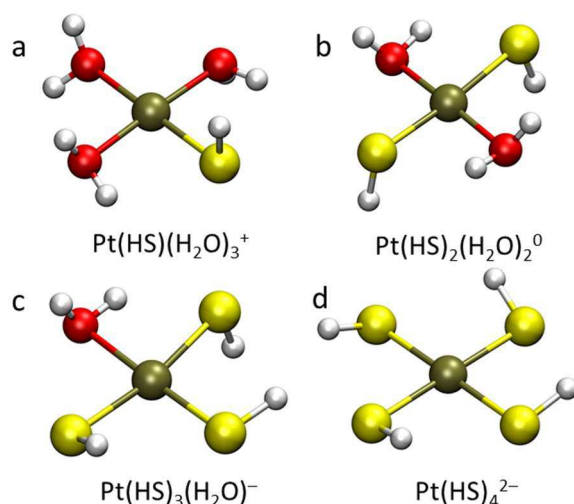


Fig. 1. Ball-and-stick structure representation of the Pt(II)-HS complexes calculated by DFT (Pt-grey, S-yellow, O-red, H-white). All complexes have a square-planar geometry.

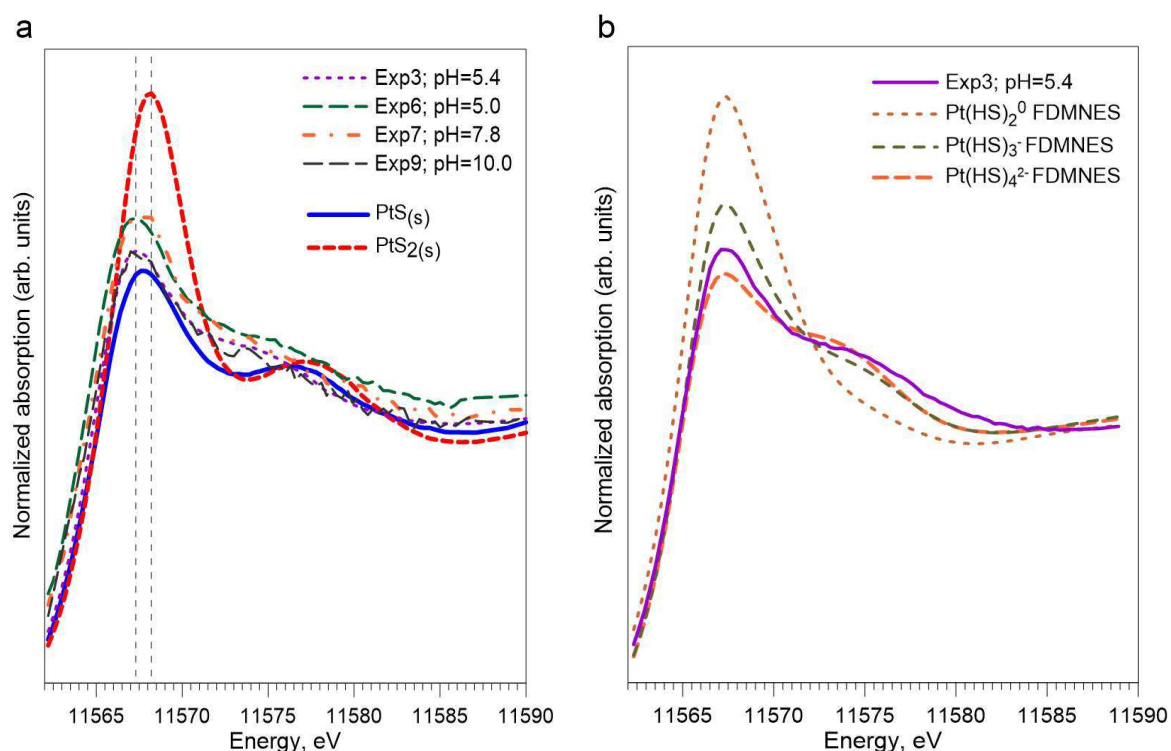


Fig. 2. Pt L_{III} -edge XANES of the two solid references at 25 °C and 1 bar, $\text{Pt}^{II}\text{S(s)}$ and $\text{Pt}^{IV}\text{S}_2\text{(s)}$, and of our experimental solution at 250 and 300 °C, 500 bar **(a)**, and comparison between the thioacetamide solution (Exp3; 2.16 m) at 250 °C, 500 bar and the quantum-chemistry simulated XANES spectra of representative $[\text{Pt-HS-H}_2\text{O}]$ -type complexes with optimized structures using molecular modeling **(b)**. The white-line energy position of $\text{Pt}^{II}\text{S(s)}$ reference is marked by vertical dashed line at 11,567.5 eV to show the similarity, both in the spectral position and amplitude, between solutions and $\text{Pt}^{II}\text{S(s)}$ compared to $\text{Pt}^{IV}\text{S}_2\text{(s)}$. The experimental spectrum compared to simulated XANES spectra is closer to the modeled spectra of Pt(HS)_4^{2-} than the two others, from the white-line amplitude and the shape $\sim 11,575$ eV.

see another atom from the opposite box side according to the periodic boundary conditions. The step was set to 0.5 fs, which corresponds to >10,000 steps to reach the whole simulation duration of 5 to 7 ps and required about 25,000 CPU h/ps, which is higher than in previous studies, because of both the highly-consuming pseudo-potential PBE used here and the large number of particles (close to 400 atoms). The first 700 steps (0.35 ps) were not used for the force determination to allow sufficient time for the chemical bonds to equilibrate with the newly imposed Pt-S distance.

3 RESULTS

3.1 X-ray absorption spectroscopy

3.1.1 XANES analysis

Normalized Pt L_{III} -edge XANES spectra of the fluid phase from five Pt solubility experiments (Exp4, 6, 7, 9) at 300 °C/500 bar and of one experiment (Exp3) at 250 °C/500 bar in sulfur-bearing aqueous solutions (0.9–2.4 m H_2S/HS^-) are plotted in Fig.2a and compared with platinum sulfide reference compounds $Pt^{II}S$ and $Pt^{IV}S_2$. It can be seen that both the amplitude and energy position of the white-line (max at 11,567.5 eV) of the spectra of dissolved Pt are very similar to that of $PtS(s)$ in which the metal is in a formal oxidation state of (II) and coordinated by 4 first-shell sulfur atoms in a plane-square geometry. Such coordination geometry is typical for most $Pt(II)$ organic and inorganic compounds (Cotton et al., 1988) that may contain different ligands within the same complex geometry (e.g., HS^- and H_2O/OH^-). In the absence of reference spectra for such compounds, we attempted to discriminate among the most plausible Pt-HS complexes, $(Pt^{II}(HS)_2(H_2O)_2)^0$, $Pt^{II}(HS)_3(H_2O)^-$ and $Pt^{II}(HS)_4^-$, by calculating their theoretical XANES spectra. These calculations used the Finite Difference Method Near Edge Structure (FDMNES) package (Joly, 2001; Bunău and Joly, 2009) and the geometry of these complexes generated by DFT calculations (Fig. 1). Details of FDMNES calculations may be found in Pokrovski et al. (2021, 2022). XANES spectra calculated from DFT-generated geometries of aqueous complexes have been shown to be close to those of averaged configurations from MD snapshots (Pokrovski et al., 2022). It can be seen in Fig. 2b that our experimental XANES spectra (represented by Exp3) are very different in white-line amplitude, post-edge shape and energy positions from the simulated XANES spectrum of $Pt(HS)_2(H_2O)_2^0$. The experimental spectrum is much closer to the calculated spectra of

$\text{Pt}(\text{HS})_3(\text{H}_2\text{O})^-$ and $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$. Between them, the spectrum of the tetrasulfide better matches the post-edge spectral pattern and energy position of the experimental spectrum, whereas that of tri-sulfide $\text{Pt}(\text{HS})_3(\text{H}_2\text{O})^-$ has a closer amplitude of the white-line, but shifted in the post-edge around 11,575 eV. This analysis thus demonstrates that the most likely species in our experimental solutions are either trisulfide or tetrasulfide or a mixture of both. EXAFS spectra provide additional constraints on the stoichiometry of Pt sulfide complexes as shown below.

3.1.2 EXAFS analysis

Acquiring EXAFS spectra from hydrothermal fluids at ppm-levels absorber concentration is challenging. Only one experiment (Exp3) yielded high-quality EXAFS exploitable to $11.5 \text{ \AA}^{-1}$ after summing up at least 20 scans $\times$ 40 min acquisition time (Fig. 3), allowing us to perform statistically robust EXAFS fits with a number of variables significantly lower than the number of independent points (see Ravel and Newville, 2005; Kelly et al., 2008). The EXAFS derived Pt-S distance is $2.298 \pm 0.007 \text{ \AA}$ (Table 5 and Fig. 3), which is identical within errors to the crystallographic Pt(II)-S distance of $2.31 \text{ \AA}$ in $\text{PtS}(\text{s})$ (Grønvold et al., 1960). The fitted mean square displacement bond length (so called Debye-Waller factor, $\sigma^2 \sim 0.003 \text{ \AA}^2$) for the experiment is within the range of values found for $\text{Au/Pt-HS}^-/\text{S}_3^-/\text{Cl}^-$ complexes in recent XAS studies (Pokrovski et al., 2009, 2015, 2021; Tagirov et al., 2018, 2019). The number of sulfur atoms in the nearest Pt coordination shell is ~ 4 , suggesting that $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ is likely the dominant complex in solution. This conclusion is also supported by the presence of a multiple scattering contribution at $\sim 4.6 \text{ \AA}$, which is double of the Pt-S distance of $2.3 \text{ \AA}$ (Fig.3, Table 3), arising from the first Pt coordination shell and pointing to a symmetrical plane-square geometry of the complex. However, given the intrinsically high uncertainties (typically 10 to 20%) on the determination of coordination numbers from EXAFS fits, the presence of oxygens arising from the coordinating H_2O molecules in the complex (Fig. 1) cannot be fully excluded. Note that O being lighter than S is therefore a much weaker EXAFS backscatter. As a result, the EXAFS signal is dominated by sulfur. In an attempt to detect O in the EXAFS signal, we applied a statistical analysis developed in Kelly et al. (2008) and Bazarkina et al. (2010). This analysis is based on the comparisons of the reduced χ^2 factors between EXAFS fits performed exclusively with S atoms, and those with both S and O atoms. We found that the addition of oxygen in

the first shell yielded N_O values < 0.5 atoms and did not significantly decrease the reduced χ^2 factor ($\chi^2_{\text{red}} \sim 25$) compared to that for a fit with S atoms only ($\chi^2_{\text{red}} \sim 30$, Table 5). Supported by the XANES results above, these findings suggest that $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ is the dominant complex in our experiments at 250–300 °C and ~ 2 m sulfide concentration. Further support to this stoichiometry is provided by MD results as shown below.

Table 5. In situ platinum local atomic structure in sulfur-bearing aqueous solutions in equilibrium with PtS(s) derived from EXAFS modeling.

T, °C	P, bar	Atom	N	R, Å	σ^2 , Å ²	Δ e, eV	Fit quality: Reduced χ^2 (R-factor)	k-range, Å ⁻¹	R-range, Å
#Exp3: CH ₃ CNH ₂ S (2.16 m)									
250	500	S	4.0 $\pm$ 0.3	2.298 $\pm$ 0.007	0.0031 $\pm$ 0.0009	7 $\pm$ 1	33 (0.027)	3.0–11.5	1.2–5.0
		S _{fwa} ^a		4.60 ^a	0.011 $\pm$ 0.005				

m denotes the number of moles of each solute per kg of water (mol.kg⁻¹ H₂O); S_0^2 is the amplitude reduction factor set to 0.8 here; uncertainties are calculated by the ARTEMIS program; the number of variables (5) is lower than the number of independent points (20) for the fit; R = Pt-indicated atom mean distance, N = Pt-indicated atom coordination number, σ^2 = mean square displacement bond length (or Debye-Waller factor); Δ e is a non-structural parameter accounting for phase shift between experimental spectrum and FEFF calculation; R-factor defines goodness of the total fit in R-space.

^a Multiple scattering linear path forward through absorber (fwa) within the square Pt(S)₄ unit: Pt-S-Pt-S-Pt, $R(S_{\text{fwa}}) = 2 \cdot R(S)$.

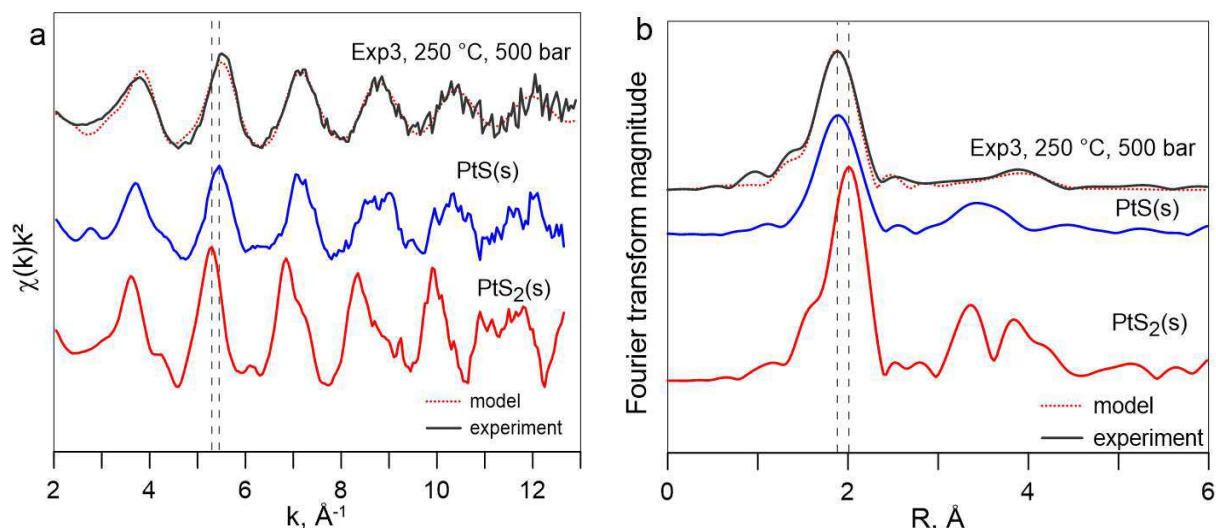


Fig. 3. k^2 -weighted EXAFS spectra **(a)** and their corresponding Fourier transform magnitudes (not corrected for phase shift) **(b)** of the investigated Pt aqueous solution Exp3 (H₂S/HS⁻ system) at 250 °C and 500 bar, and its comparison with the spectra of crystalline references Pt^{II}S(s) and Pt^{IV}S₂(s) at 25 °C and 1 bar. Dotted curves are least-square fits to the experiments spectra shown by solid lines. Vertical dotted lines show the similar shape for aqueous solutions with the Pt^{II}S(s) reference.

3.2 Results from FPMD

The FPMD simulations of Pt-HS complexes were performed at 300 °C and 500–600 bar, with different starting geometries generated by static DFT calculations ($\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$, $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_3(\text{H}_2\text{O})^-$, and $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_4^-$; Fig. 1 and Table S2). The geometry of the complexes remained stable and square planar over the whole MD simulation run (~5–7 ps). The mean Pt-S distance from MD is 2.38 ± 0.01 Å for the $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ complex (Table S3), which is longer than the EXAFS-derived value (2.298 ± 0.007 Å) for experimental solution at 250 °C (Table 5). Note that similarly longer (by 0.04 to 0.1 Å) metal-ligand distances compared to DFT and XAS measurements are often predicted by FPMD (e.g., Spezia et al. 2008, 2012; Mei et al., 2015a; Pokrovski et al., 2022). The Pt-S mean bond lengths were 2.37 ± 0.01 Å, 2.37 ± 0.01 Å and 2.28 ± 0.01 Å, for $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$, $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ and $\text{Pt}(\text{HS})^+$, respectively (Table S3). Pt-S bond lengths for $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ and $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ were determined for an HS^- ligand in *trans* position with another HS^- ligand. The generally slightly shorter Pt-S bond lengths for complexes with lower numbers of HS^- ligands are likely due to the presence of water, with shorter Pt-O distances of 2.10 – 2.29 ± 0.03 Å (Table S3), leading to an overall contraction of the Pt coordination sphere.

The stepwise reaction constants for the four potential Pt-HS complexes calculated using the FPMD force integration method, detailed in Appendix A, are reported in Table S2 for the reaction:



These may be converted, for practical purposes, to cumulative reaction constants β_n , describing the solubility of $\text{PtS}(\text{s})$ in terms of the three most plausible sulfide complexes



Nevertheless, this conversion requires the value of the reaction constant for the Pt^{2+} ion:



The value of this reaction constant was adopted based on the data of Sassani and Shock (1998) for the Pt^{2+} thermodynamic properties in the framework of the HKF model, which is also consistent with the choice of other thermodynamic data in this study (Table S1). This set of data was preferred to an alternative Pt^{2+} thermodynamic set reported by Tagirov et al. (2015), because of potentially large uncertainties related to the extrapolation in their study to infinite

dilution of the low-temperature values of the formation constants of PtCl_n ($1 \leq n \leq 4$) species from Pt^{2+} (Elding, 1972a,b, 1978) on which the Pt^{2+} thermodynamic properties are currently based.

3.3 Results of solubility experiments from flexible-cell reactor (FCR) and in situ XAS

3.3.1 *PtS(s) solubility under reducing conditions from FCR experiments*

In experiment m35 conducted in FCR, at each corresponding step reduced sulfur concentrations analyzed with iodine and zinc acetate are similar (Table 2), demonstrating that reduced sulfur species other than sulfide are negligible. The total sulfur concentration (S_{tot}) is also similar to sulfide concentration within their analytical errors ($\pm 10\%$ each). Sodium and chloride concentrations have small analytical errors and remain pretty stable during a given step (within $\pm 5\%$), and therefore were used to more accurately determine dilution factors from the injections, and the resulting fluid composition. Dissolved Au concentrations stabilize within

<2 days during each step after an injection, suggesting that both pH and $f\text{O}_2$ that control Au(s) solubility equilibrate equally rapidly. The experimental Au concentrations are within <0.5 log unit of the predicted concentrations of the Au(HS)_2^- complex using the available thermodynamic data sources (Table S1). Concentrations of platinum during the experiment m35 vary within the range $0.1\text{--}14 \times 10^{-6}$ m (Table 1). They exhibit systematic changes with changes in temperature (50–300 °C), pH (5.0–7.8) and sulfide concentration ($\sim 0.5\text{--}1.2$ m). But a steady state is usually attained after a few days following the temperature change or the modification of the fluid composition via injection, suggesting that fluid equilibrium is likely to be reached with PtS(s) . With the increase in temperature from 200 to 300 °C, at the same sulfur concentrations and in the pH range 6.8–7.5, the Pt concentrations were very similar ($\sim 3\text{--}4 \times 10^{-6}$ m). But at 300 °C, the decrease of pH by ~ 1 unit from 6.8 to 5.7, accompanied by a smaller sulfide concentration change (1.01 to 0.81 m), results in a Pt concentration decrease of ~ 1 log units. The PtS(s) solubility changes at a given temperature quickly respond to the changes of pH upon HCl injection and such strong pH dependence is consistent with the formation of charged Pt-HS complexes, most likely of Pt(HS)_4^{2-} (equation (4)). The Pt concentrations variations with the pH at lower temperatures (50–250 °C) were more difficult to interpret without systematic thermodynamic analysis, as the sulfide concentrations were

divided by ~ 2 between the alkaline and acidic experimental steps at a same temperature. The influence of pressure on PtS(s) solubility was found to be negligible within the analytical errors at least from 200 to 600 bar, which is consistent with the low compressibility of aqueous solutions at moderate temperatures (50–300 °C). Therefore, in the further thermodynamic analysis of our solubility data we adopted a pressure of 500 bar for all datapoints acquired at a given temperature.

3.3.2 PtS(s) solubility from XAS experiments

In the XAS experiments, the measured Pt concentrations range from $\sim 6 \times 10^{-6}$ to 60×10^{-6} m, for reduced sulfur concentrations of 0.9–2.4 m, and pH of 5–10 (Table 3). In situ XAS measurements offer the possibility to monitor far more accurately the temporal evolution of dissolved concentrations than hydrothermal reactor experiments. Changes in the amplitude of absorption edge height of fluorescence spectra $\Delta\mu_{Pt}(f)$, proportional to Pt concentration, are observed with time at a given T - P in our XAS experiments (Fig. 4). For the experiments with NaHS aqueous solutions, Pt concentrations slightly increased ($<10\%$ of the value) before attaining a steady state after a few hours of dissolution reaction. For the experiments with thioacetamide, Pt concentrations either decreased at 250 °C or increased at 300 °C (by typically $<50\%$ of the value) within the first few hours from the temperature reach, before reaching stable values. Such pattern may be due to combined kinetic effects of thioacetamide decomposition (reaction (2)) and PtS(s)-fluid equilibration. Therefore, in further thermodynamic analysis we considered Pt solubility data measured after 4 hours in each XAS experiment, which was considered to correspond to equilibrium. These obtained results are very similar to the FCR solubility experiment, supporting the validity of Pt concentration determination from in situ XAS data. Thus, XAS experiment Exp7 at 300 °C and 500 bar with $S_{red}=0.97$ m; and pH=7.8 yielded $6.2 \pm 0.4 \times 10^{-6}$ m Pt at steady state, which is similar to the value of $\sim 4 \pm 2 \times 10^{-6}$ m from the much longer FCR experimental step with $S_{red}=1.12$ m; pH=6.8. All XAS experiments but Exp9 (see below) were used, together with the FCR experiment, to derive the stability constants of $Pt(HS)_4^{2-}$ (see next section). The exception is from the most alkaline pH experiment (Exp9; pH=10.0), which resulted in too high Pt solubility (and resulting $\log_{10}\beta_4$ constant, Table 3; Fig. 5a), compared to all other experiments conducted at pH <9 . This discrepancy might be due to the formation of additional Pt-HS-S complexes at

such alkaline pH (e.g. Filimonova et al., 2021), in particular with the S^{2-} ion that was predicted to form in significant amounts at pH >10 according to a theoretical value of its dissociation constant suggested in a study of Phillips and Phillips (2000). More robust data on sulfur speciation at such alkaline pH at elevated temperatures are required before such species could be envisaged. Therefore, we ignored this experiment in further discussions.

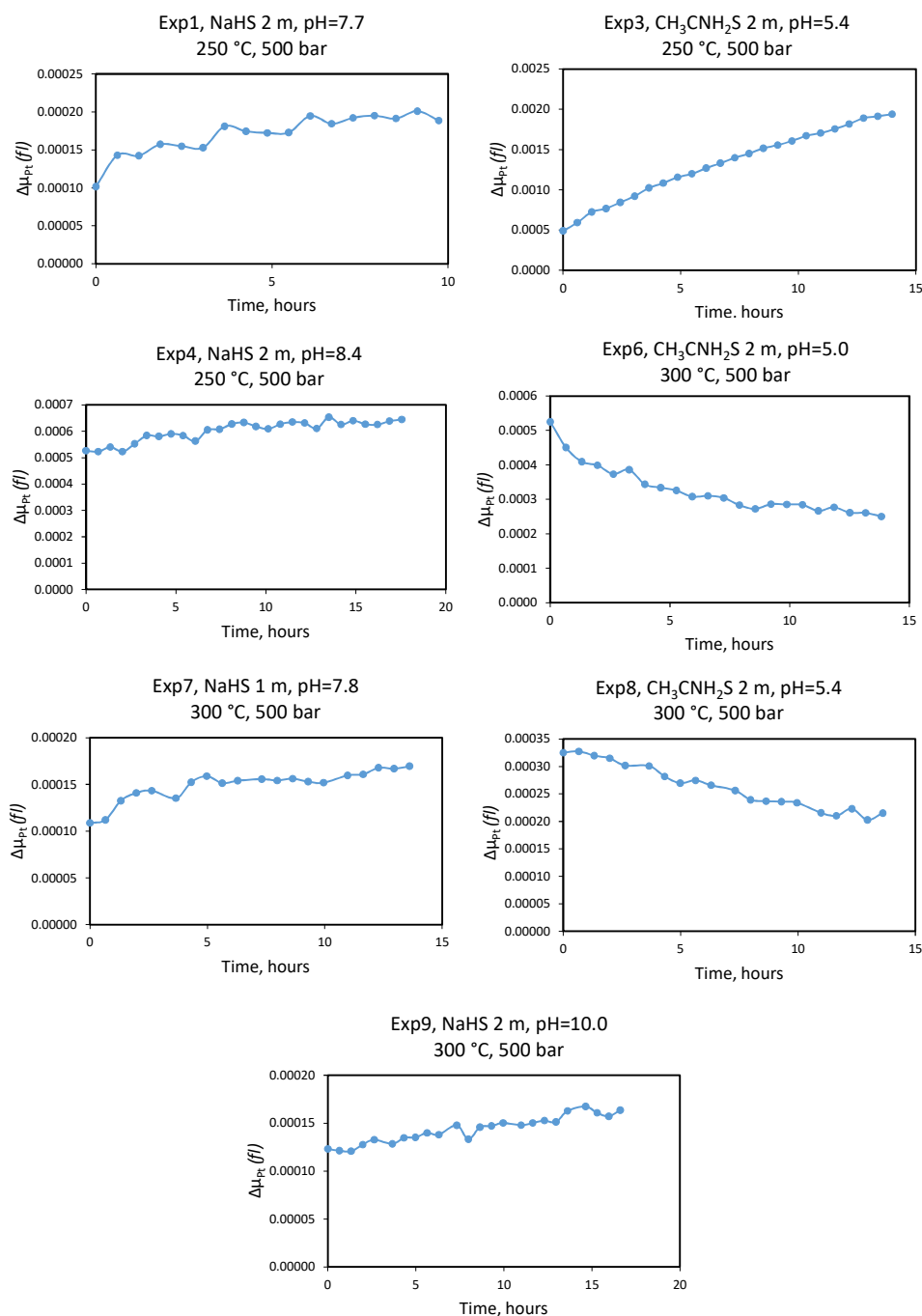


Fig. 4. Amplitude of absorption edge height of fluorescence spectra $\Delta\mu_{pt}(fl)$ as a function of the time for each XAS experiments. Except for Exp3, the absorption has reached an equilibrium after ~4 hours.

3.3.3 *PtS(s) solubility under oxidized conditions in FCR*

In step m35/14 at 50 °C and 260 bar of the FCR experiment, hydrogen peroxide (H_2O_2) was injected to examine the effect of partial sulfur oxidation on PtS(s) solubility. Both S_{tot} and S_{red} ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{NaHS}^0$) analyzed concentrations (0.13–0.16 m, Table 2), supposed to be equivalent in our $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ solution, are much lower than the expected S_{tot} of ~ 0.32 m according to mass balance of the remaining and injected fluid amounts, while analyzed sulfate concentrations remains below 0.01 m (Table 2). The thermodynamic calculations predict the precipitation of native sulfur, in agreement with the fluid analyses above and an $f\text{O}_2$ increase by 15 log units (Table 1). Platinum concentration in the fluid was 1 to 2 orders of magnitude higher compared to the predicted Pt concentrations using $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$. The findings of this single exploratory measurement would therefore suggest the formation of additional complexes most likely with polysulfide ions produced via H_2S oxidation that may be important ligands for Pt

(e.g., Pokrovski et al., 2021). According to thermodynamic calculations of the fluid speciation, among them S_5^{2-} would be the most abundant one, reaching concentrations of 5×10^{-4} m at these T - P conditions (note that the radical S_3^- ion is very minor at such low temperatures, $[S_3^-] < 10^{-6}$ m). Even though the complexation capacity of S_5^{2-} for Pt is unknown, complexes such that $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_5)_2^{2-}$ and $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3^{2-}$ known to exist in the solid phase (Wickenden and Krause, 1969; Laskar et al., 2022) may equally form in aqueous solution. This solubility step was therefore ignored in the derivation of stability constants that follows.

3.4 Derivation of stability constants for PtHS_4^{2-}

The FPMD-derived stepwise complexation constant of the formation of $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ from $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ ($\log_{10}K_4 = 6.6 \pm 1.0$, reaction 4, Table 4), implies that the tetrasulfide dominates over trisulfide in solution at HS^- concentrations above 10^{-7} m at 300 °C and slightly acidic to alkaline pH, which covers most natural and experimental fluid compositions examined here and in previous work. The disulfide would have relative concentrations at least 4 orders of magnitude lower than trisulfide at such conditions ($\log_{10}K_3 = 10.4 \pm 0.9$). The absolute concentrations of the three complexes calculated in equilibrium with PtS(s) for our typical sulfide concentrations (0.5–2.0 m) at 300 °C and 500 bar are compared with experimentally measured values in Fig. 4. It can be seen that $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ is only slightly lower ($< \sim 0.5$ log unit) than in most

experiments, whereas the predicted concentrations of $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ and $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ are negligibly small. Even though MD-derived stability constants may be subjected to significant uncertainties (see Appendix A for more details), when combined with the independent in situ XANES and EXAFS results, they strongly support the conclusion that $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ would be the dominant species at our conditions.

These constraints on the complex stoichiometry allow derivation of the stability constants of $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ from $\text{PtS}(\text{s})$ solubility data obtained in FCR and XAS experiments in this study. In this derivation, the Gibbs energy of the complex ($G_{\text{T,p}}^0$) was determined by fitting the solubility data at each experimental temperature at 500 bar using the OptimA software (Fig. 5).

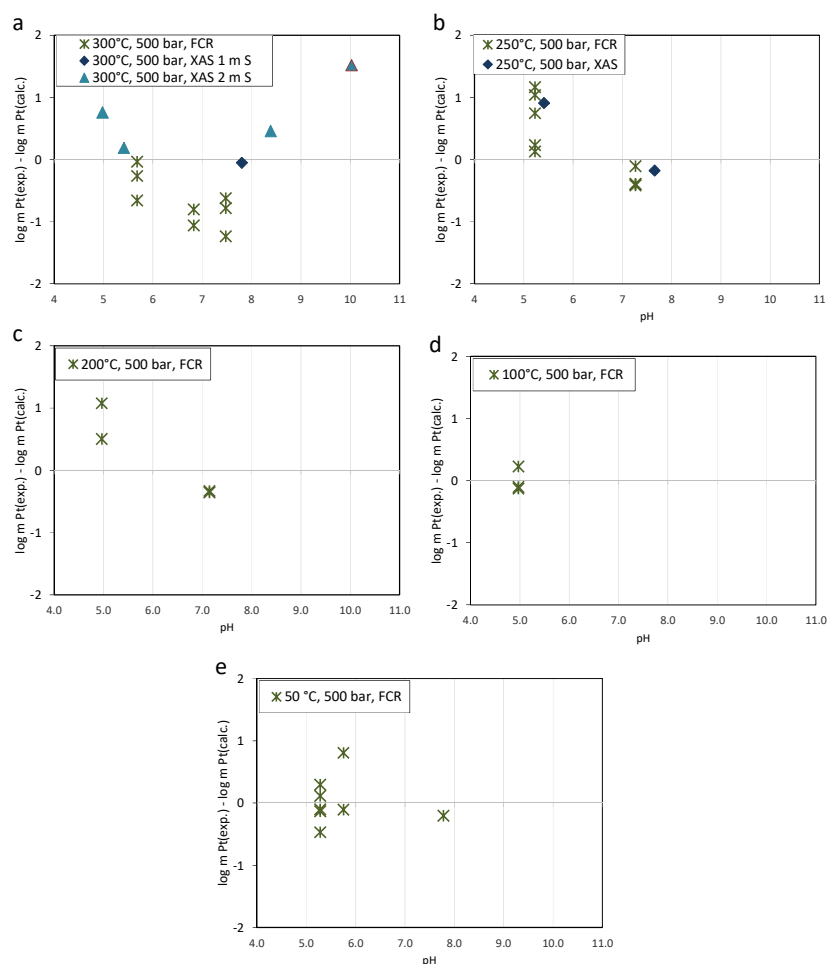


Fig. 5. The difference between $\text{PtS}(\text{s})$ solubility measured in the experiments (FCR + XAS) and $\text{PtS}(\text{s})$ solubility calculated with $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ as the main complex in solution as a function of pH at 300 °C **(a)**, 250 °C **(b)**, 200 °C **(c)**, 100 °C **(d)**, and 50 °C **(e)**, at the pressure of 500 bar. The point at pH=10 at 300 °C from Exp9 is not considered in thermodynamic modelling.

The differences between experimental and regressed solubility datapoints at 50, 100, 200, 250 and 300 °C not exceed 1 log unit, which may be considered as a decent agreement in light of the ppb-level absolute Pt concentrations. Furthermore, the FCR and XAS data are in pretty good agreement, the differences between them being within ~0.5 log units (Fig. 6 and 4). The obtained values were converted to the reaction constant (Table 6) using the Gibbs

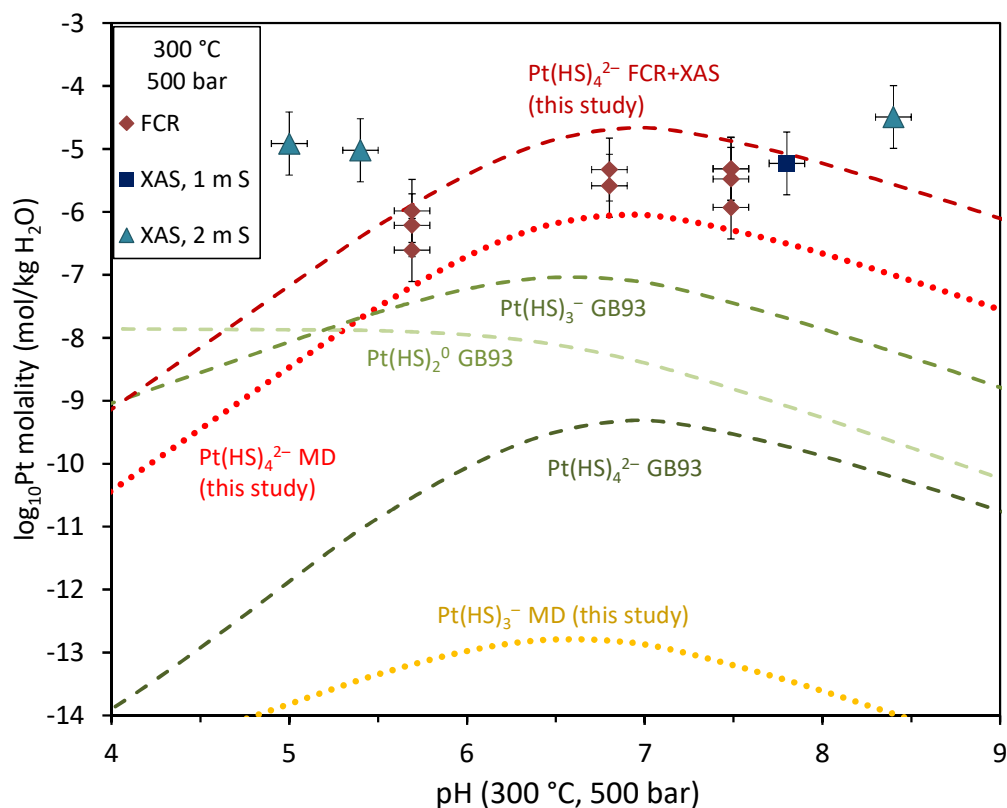


Fig. 6. Solubility of PtS(s) in aqueous solution as a function of pH at 300 °C and 500 bar measured in sampling autoclave (FCR, 0.7–1.0 m) and XAS experiment (XAS, 1 and 2 m S), compared with the MD simulations performed in this study. The sulfur concentration used for the dotted lines was 0.90 m S. Reaction constants of PtS(s) solubility ($\text{PtS}_{(s)} + (x-1) \text{H}_2\text{S}_{(aq)} = \text{Pt}(\text{HS})_x^{2-x} + (x-2) \text{H}^+$; $2 \leq x \leq 4$) used to plot all the curves are from Table 6. The $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ complex has too low predicted concentrations by MD to be visible on the graph ($\log_{10}(\text{Pt}(\text{HS})_2^0_{\text{MD}}) \sim -22$). $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ fits both the experimental data and MD simulations from this study. Solubility from experiments FCR and XAS is higher than in the study of Gammons and Bloom (1993) (GB93). The redox is buffered by pyrite-pyrrhotite equilibrium ($\log_{10} f\text{O}_2 \sim -38$). Uncertainty on MD Pt predicted concentrations are ± 3.7 for $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ MD and ± 2.7 for $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ MD.

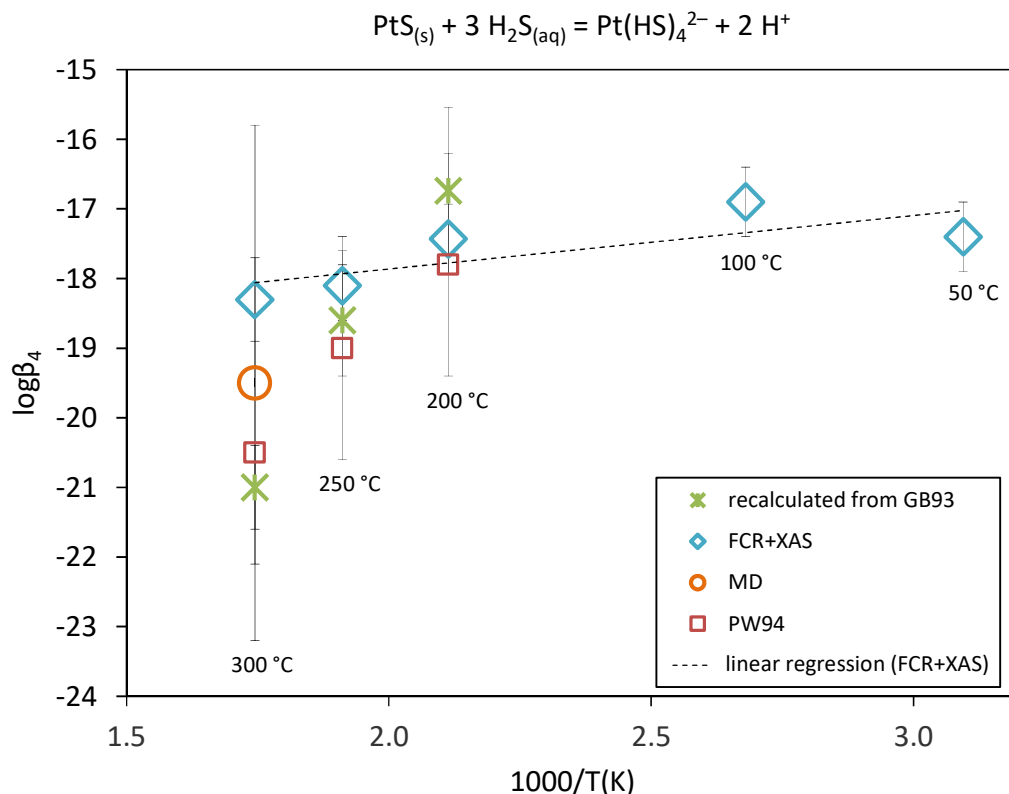


Fig. 7. Values of the reaction constant $\log_{10}\beta_4$ as a function of $1/T$ for reaction: $\text{PtS}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(aq)} = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ (β_4). Data called FCR+XAS were calculated from results of experiments m35 at 300 °C, 250 °C, 200 °C, 100 °C and 50 °C, and during XAS experiment at 300 °C and 250 °C, at the pressure of 500 bar. The equation of the linear model for $\text{PtS}_{(s)}$ solubility is: $\log_{10}\beta_4 = 0.77 \times 10^3/T(\text{K}) - 19.4 (\pm 0.5)$. Other datapoints are not considered in the linear fit. Datapoint called MD is calculated from our FPMD simulations at 300 °C/500 bar. Data fitted from Gammons and Bloom (1993; GB93) were refitted from the experimental points of their study. Data from Pan and Wood (1994; PW94) were fitted from their original experimental points and conditions of their study.

energies of the other reaction constituents from thermodynamic data sources in Table S1. The solubility-derived $\log_{10}\beta_4$ values were fitted to a linear function of the reciprocal absolute temperature (Fig. 7):

$$\log_{10}\beta_4 = 0.77 \times 10^3/T(\text{K}) - 19.4 (\pm 0.5) \quad (9)$$

The solubility-derived value at 300 °C and 500 bar is in decent agreement, within about 1 log unit, with the corresponding MD-predicted value not used in the regression above because of potentially higher uncertainties of such theoretical estimations.

Table 6. Logarithm of PtS(s) dissolution reaction constants of Pt-HS complexes at the indicated *T-P* conditions.

Reaction	$\log_{10}\beta_x(T,P)$							
	This study				GB93 ^a	PW94 ^a	F21 ^a	
	T, °C	P, bar	FCR+XAS	FPMD	refitted from GB93	Available data (solubility)		
$\text{PtS} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	50	500	-17.4±0.5	–	–	–	–	–
$\text{PtS} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	100	500	-16.9±0.5	–	–	–	–	–
$\text{PtS} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	200	500	-17.4±0.5	–	-16.7±0.7	-18.7±0.6	-17.8±1.6	–
$\text{PtS} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	250	500	-18.1±0.5	–	-18.6±0.5	-20.4±0.5	-19.0±1.6	–
$\text{PtS} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	300	500	-18.3±0.6	-19.5±3.7	-21.0±0.5	-22.9±0.5	-20.5±1.6	–
$\text{PtS} + 2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_3^- + \text{H}^+$	300	500	–	-19.0±2.7	–	-13.6±0.5	-12.5±0.6	-13.2±0.5
$\text{PtS} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pt}(\text{HS})_2^0$	300	500	–	-22.3±1.8	–	-7.7±0.5	-5.2±0.5	-7.8±0.5

‘–’ non available; Gammons and Bloom (1993) - GB93, Pan and Wood (1994) - PW94, and Filimonova et al. (2021) - F21; uncertainties are equal here to the standard deviations for the calculated constants.

^a at P_{sat} .

4 DISCUSSION

4.1 Structure and stoichiometry of Pt-HS complexes in hydrothermal fluids

Our direct spectroscopic data coupled with molecular dynamics calculations demonstrate that the square-planar tetrasulfide $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ is likely the most stable Pt(II) complexes in sulfide-rich hydrothermal fluids, at least at moderate temperatures ($<350\text{ }^\circ\text{C}$). Such structure and stoichiometry are typical for most inorganic Pt(II) complexes known in chemistry (e.g., Cotton et al., 1998). Furthermore, similar stoichiometries and structures were found in model hydrothermal fluids for PtCl_4^{2-} which is the major Pt complex in saline sulfur-free hydrothermal-magmatic fluids (Tagirov et al., 2019), and for the analogous $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ predicted, using FPMD, to be the most stable among Pd(II)-HS complexes (Mei et al., 2015a), and PdCl_4^{2-} that is stable in highly saline solutions (Bazarkina et al., 2013; Tagirov et al., 2014). The formation of chalcophile metal complexes doubly charged and highly coordinated with S ligands is likely to be typical for other metals and types of S ligands, such as MoS_4^{2-} (Liu et al., 2020), $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ and $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{HS})_3(\text{S}_3)_2^{2-}$ (Pokrovski et al., 2021). The stability of such complexes, at least at temperatures below $350\text{ }^\circ\text{C}$, is both in line with the high chemical affinity of the metal to reduced sulfur and the relatively high dielectric constant of aqueous solution (>10) at such temperatures stabilizing negatively charged species (e.g., Brimhall and Crerar, 1987).

As such, our direct structural results provide additional constraints for the interpretation of the available solubility data in terms of complex stoichiometry, which are intrinsically difficult to investigate based on the bulk solubility data as a function of estimated fluid parameters such as pH and HS^- concentration, which varied in a narrow range. These limitations may explain the apparent disagreement of our findings with the available bulk solubility measurements of $\text{PtS}(\text{s})$ at conditions very similar to those of our study. For example, $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ and $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ were suggested as the dominant species by Gammons and Bloom (1993), but the large scatter intrinsic to solubility-pH and solubility-a(HS^-) dependences in their study render such stoichiometries uncertain. Similarly, Pan and Wood (1994) failed to derive the well-constrained Pt complex stoichiometry from solubility measurements and reported a large range of possible alternative complexes, from $\text{Pt}(\text{HS})^+$ to $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ at temperatures $<350\text{ }^\circ\text{C}$ and sulfide concentrations of $>0.1\text{ m}$.

In sulfur-poor solutions and with increasing temperature it may be expected that $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ may become less stable and gets replaced by lower-ligand number complexes. This tendency is in agreement with the decrease of both fluid density and dielectric favoring ion association and uncharged and low-charged species stability (Tödheide, 1982; Walther and Schott, 1988; Da Silva et al., 2009; Hou et al., 2020). For Pt, this is likely to be confirmed by Kokh et al. (2017) and Filimonova et al. (2021) who suggested $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$ to be the dominant Pt species in much more dilute H_2S solutions (~ 0.06 m) and temperatures of 450 °C from analysis of bulk solubility measurements. In addition, ion pairing may control the metal speciation at such conditions. For example, Mei et al. (2014) predicted, using MD simulations, increasing formation of ion pairs between highly charged complexes and alkali counter-ions (Na^+ , K^+) with decreasing the fluid density below ~ 0.7 g.cm⁻³ (e.g., NaCuCl_2^0 formed from CuCl_2^-). The general tendency for lowering electric charge and ligation number of Pt and other metal complexes with increasing temperature is also supported by recent experiments performed in magmatic brines (800–1000 °C, 2 kbar; Sullivan et al., 2021) indicating the predominance of the PtCl_2^0 and PtCl_3^- complexes rather than PtCl_4^{2-} .

4.2 Equilibrium constants of Pt-HS complexes and solubility of PtS(s)

The equilibrium constants of PtS(s) dissolution reactions as Pt-HS complexes from this and previous studies are summarized in Table 6 and the solubility of PtS(s) calculated using these data is shown in Fig. 6. Our β_4 constants for $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ are much higher than the only directly reported values of Gammons and Bloom (1993) in whose speciation model the tetrasulfide complex was subordinate compared to the dominant Pt di- and tri-sulfide species (see the section above). We therefore reanalyzed their solubility data in terms of $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ using the OptimA software. The resulting recalculated average constants β_4 are in agreement with our values within 1 to 2 log units (Table 6). However, there are some systematic trends in the recalculated values as a function of pH in their set of solubility datapoints (Fig. 8). We do not have a clear explanation of such trends, which may be related to poor constraints on the solution chemistry, H_2S loss in the vapor phase, or analytical issues related to irreproducible recovery of Pt from the quenched solutions of their study. However, independently of the exact Pt speciation model, their study yields PtS(s) solubilities within ± 1 log unit of our own values in the T range 200–300 °C and S concentrations of 0.1 to 1 m at

near-neutral pH of 5–7 (e.g., Fig. 7). In a similar way, we calculated $\log_{10}\beta_4$ values from the PtS(s) solubility experiments performed by Pan and Wood (1993) in more oxidizing sulfate-sulfide solutions in the T range 200–300 °C, giving values within 1 to 2 log units with our values (Fig. 7 and Table 6). The presence of intermediate-valence S species, such as S_3^{2-} , which has a very strong affinity for Pt (e.g., Pokrovski et al., 2021), should be finally limited in their study considering the low sulfate concentration in their solutions ($S_{red}/SO_4^{2-} > 10^2$). Thus the choice of Pt speciation with $Pt(HS)_4^{2-}$ as the main complex gives coherence between both studies of Gammons and Bloom (1993) and Pan and Wood (1994), with a difference between $\log_{10}\beta_4$ values from both studies within 1 log unit at 200, 250 and 300 °C (Fig. 7 and Table 6).

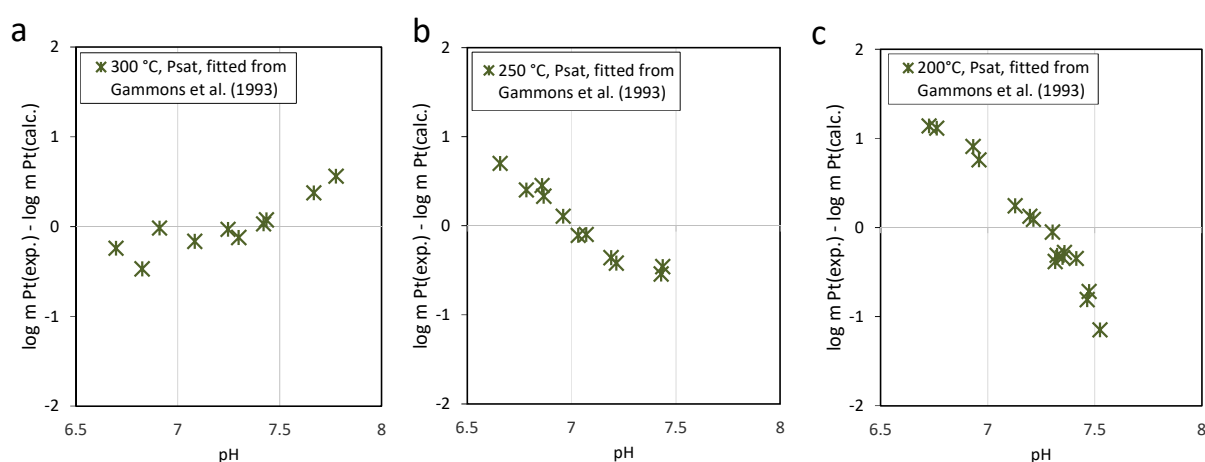


Fig. 8 The difference between PtS(s) solubility from experiments performed by Gammons and Bloom (1993) and PtS(s) solubility calculated with $Pt(HS)_4^{2-}$ as the main complex in solution vs pH at 300 °C (a), 250 °C (b), 200 °C (c), at the P_{sat} pressure.

5 Geochemical significance of Pt-HS complexes in hydrothermal fluid and comparison with gold

The stability constants of $Pt(HS)_4^{2-}$ generated in this study allow improved predictions of Pt transport in moderate-temperature hydrothermal fluids. Figure 9a shows PtS(s) solubility in a typical saline fluid (10 wt% NaCl equivalent) under redox conditions corresponding to those of the conventional oxygen Ni-NiO mineral buffer, as a function of pH and S content from 0.01 to 1 m, at 300 °C and 500 bar. It can be seen that the solubility is largely dominated by $Pt(HS)_4^{2-}$ at acidic to alkaline pH, whereas the contribution of $PtCl_4^{2-}$ is limited to very acidic (pH<3) and sulfur-poor (<0.01 m) fluids. Note that the contribution of hydroxide and sulfate

complexes is even much smaller, less than 1 Pt atoms per kg of fluid, according to available thermodynamic data (Sassani and Shock, 1998). The absolute PtS(s) solubility is negligibly low at acidic conditions (< 1 ppt Pt). The maximum solubility is attained at near-neutral pH (6–7) as $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$, but the total Pt dissolved concentrations are yet too small (e.g., <0.1 ppb Pt at 0.1 m S and pH 5) to account for significant Pt transport in most epithermal fluid environments. Such Pt dissolved concentrations would have required $>10^{11}$ tons of fluid to form a small deposit of 10 tons Pt, provided an extremely focused fluid flow and 100% of precipitation efficiency. Such fluid amount would correspond to the global flux of water through terrestrial subduction zones for 1000 years, which would be geologically impossible. Therefore, it is unlikely that both Pt-Cl and Pt-HS may significantly contribute to the multiple cases of PGE re-mobilizations and concentrations observed in hydrothermal environments (Hanley, 2005; Mungall and Naldrett, 2008; Economou-Eliopoulos, 2010; Wilkinson, 2013; Arai and Miura, 2016; Holwell et al., 2017; Boudreau, 2019).

This conclusion contrasts with the behavior of gold, which is much more soluble and mobile in most epithermal systems, forming large (10s to 100s tons) deposits (e.g., Kouzmanov and Pokrovski, 2012; references therein). In such fluids, the speciation of Au(I) is well known to be largely dominated by similar sulfide complexes such as $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, attaining easily ppm-level concentrations (Seward, 1973; Pokrovski et al., 2014, 2015). Paradoxically, the affinity of Pt(II) and Au(I) to aqueous HS^- ligand compared to Cl^- is very similar as can be quantified using the symmetrical exchange reactions:



These reactions have the corresponding equilibrium constants ($\log_{10}K_{10}$ and $\log_{10}K_{11}$) at 300 °C and 500 bar of 23.2 and 11.4, which corresponds to $23.2/4=5.8$ and $11.4/2=5.7$, respectively, when normalized to the number of ligands. The major difference in the geochemical behavior of Au and Pt in hydrothermal systems is the difference in their stable solubility-controlling solid phases. The formation of platinum sulfides makes Pt very poorly soluble compared to gold whose solubility is controlled by the metal. If Pt metal were the stable phase in S-bearing environments, its much higher solubility would be comparable with that of gold metal (Fig. 9b). This difference in the solid-phase control on the metal transport is likely to be the main cause of the general scarcity of Pt and other PGE compared to Au in epithermal deposits of

gold and base metals (e.g., Barnes and Liu, 2012; Kouzmanov and Pokrovski, 2012; Bazarkina et al., 2014; Pokrovski et al., 2014; Filimonova et al., 2021).

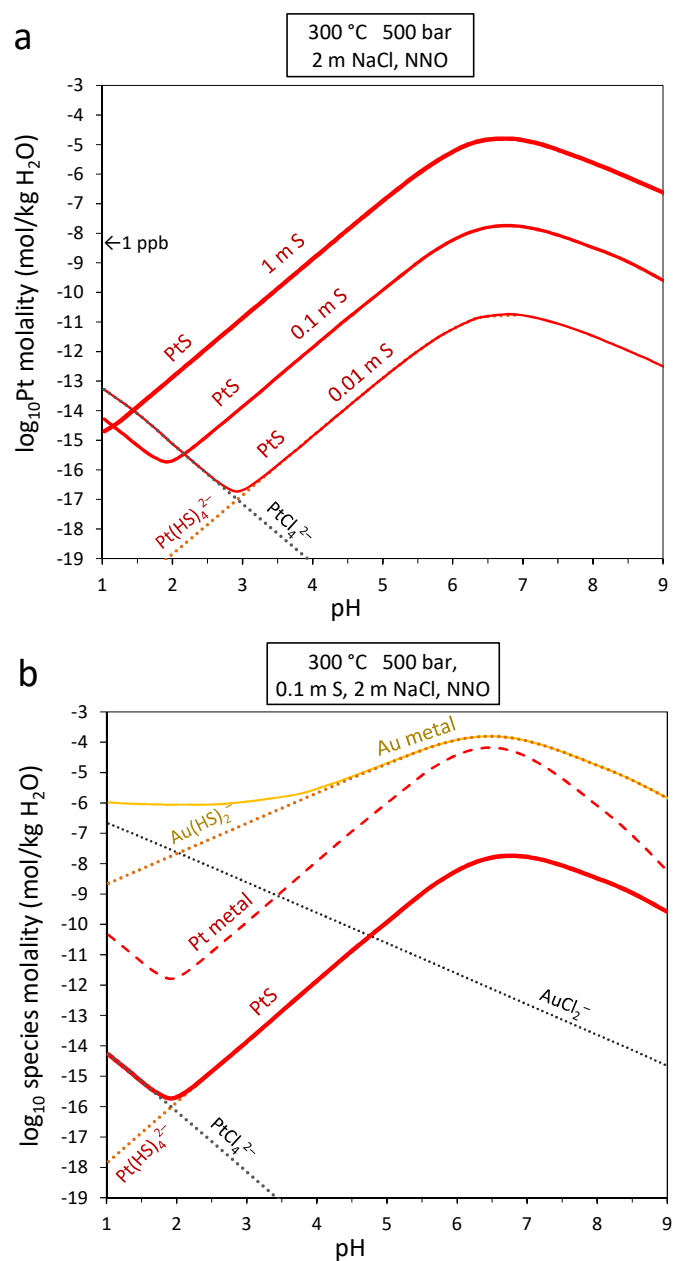


Fig. 9. Speciation of Pt as a function of pH with $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ and PtCl_4^{2-} as the main complexes in the fluid at 300 °C and 500 bar, at equilibrium with $\text{PtS}(\text{s})$ at different sulfide concentrations (0.01, 0.01, and 1 m) **(a)**, and at equilibrium with alternatively $\text{PtS}(\text{s})$, Pt metal and Au metal at the sulfide concentration of 0.1 m **(b)**. $\text{Cl}_{\text{tot}} = 10 \text{ wt\%}$, and $\log_{10}f_{\text{O}_2} = -34$, at NNO boundary. $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ and PtCl_4^{2-} controls the solubility of Pt here at $\text{pH} > 3$ and $\text{pH} < 3$, respectively. The $\text{PtS}(\text{s})$ phase at equilibrium with the fluid limits the Pt concentration in the fluid 3.2 $\log_{10}$ unit lower than with Pt metal phase at equilibrium.

To account for Pt and other PGE mobility in hydrothermal fluids, complexes other than with HS^- or Cl^- would be required. The most plausible one which is capable of strongly complexing Pt is the trisulfur radical ion S_3^- that forms in sulfate-sulfide solutions over a wide range of temperatures (e.g., Pokrovski and Dubessy, 2015). Similar conclusions have been reached for Pd, whose Cl and HS species are equally too poorly soluble to account for Pd hydrothermal transport (Bazarkina et al., 2014). Extremely stable Pt-HS- S_3 mixed-ligand species were recently evidenced both for Pt(II) and Pt(IV) in S_3^- -bearing fluids at 300 °C (Pokrovski et al., 2021). Work is currently in progress to extend these findings to a larger *T-P*-compositional range of hydrothermal-magmatic fluids. The results of the present study provide a basis for more systematic future studies, using combined approaches, of the role of hydrothermal fluids in the behavior of platinum group elements in nature.

6 CONCLUSIONS

The major findings of this study are the following.

We have conducted, for the first time, a systematic study that combined solubility experiments, in situ X-ray absorption spectroscopy, and molecular dynamics modeling to investigate platinum speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids. This unique combination enables more robust constraints of the nature and stability of Pt-HS complexes in hydrothermal fluids that would have been impossible using a single approach.

The combination of MD simulations and XANES and EXAFS structural analyses provide direct evidence that the tetrasulfide species, $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$, is the most stable one in moderate-temperature S-bearing hydrothermal fluids among the different Pt-HS complexes considered so far. Coupled with accurate solubility measurements using flexible cell hydrothermal reactors and in situ XAS, our data allow generation of the stability constants for this Pt species over the temperature range of 50 to 300 °C and pressures < 700 bar. The derived stability constants allow the solubility of Pt-bearing phases to be predicted in typical hydrothermal fluids below 350 °C. The solubility of PtS(s) in typical fluids appears however to be below 1 ppb Pt, in contrast to much more soluble gold (ppm levels) despite the similar chemical affinities of both metals for reduced sulfur in aqueous solution. The major difference in PGE vs Au mobility is therefore the nature of the solubility-controlling phase, sulfide vs metal for Pt and

Au respectively. This difference is an important factor of Au vs PGE fractionation in hydrothermal systems.

The solubility of Pt as sulfide, chloride, sulfate or hydroxide Pt complexes is too low in typical hydrothermal fluids to account for Pt re-mobilization and concentrations observed in natural settings. Complexes with other S-bearing ligands such as polysulfide dianions and radical sulfur ions may significantly contribute to PGE fluid-phase mobility. Their studies in a wide *T-P*-compositional range of hydrothermal-magmatic fluids will require a combined experimental, spectroscopic and computational approach such as that developed in this study.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the French National Research Agency (grant RadicalS – ANR-16-CE31-0017), the Institut Carnot ISIFoR (grant OrPet), and CNRS (grant PtS3-MetalloMix-2021). C.L acknowledges support from the University of Toulouse (PhD fellowship of the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR)). We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for providing access to beam time and facilities, and the OCCIGEN facility of Genopole (Evry, France) for providing computer time. We thank O. Proux, E. Lahera, J. Babinot, S. Foulon, K. Jaouen, P. Gisquet, A. Castillo, P. Bénézech, C. Causserand, P. Besson, K. Alloncle, L. Menjot, M. Henry, A. Marquet, J. Chmieleff, A. Seitsonen, H. Muller, L. Bourcet, D. Testemale and G. Berger for their assistance with experiments and analyses.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary material associated with this article can be found in the online version.

REFERENCES

- Adamo C. and Barone V. (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158–6170.
- Ahmadi T. S., Wang Z. L., Green T. C., Henglein A. and El-Sayed M. A. (1996) Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science* **272**, 1924–1925.
- Akinfiev N. N. and Diamond L. W. (2003) Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 613–629.
- Arai S. and Miura M. (2016) Formation and modification of chromitites in the mantle. *Lithos* **264**, 277–295.
- Ayala R., Marcos E. S., Díaz-Moreno S., Solé V. A. and Muñoz-Páez A. (2001) Geometry and hydration structure of Pt (II) square planar complexes $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ and $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ as studied by X-ray absorption spectroscopies and quantum-mechanical computations. *J. Phys. Chem. B* **105**, 7588–7593.
- Ballhaus C. G. and Stumpfl E. F. (1986) Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **94**, 193–204.
- Barnes S. J. and Liu W. (2012) Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modelling. *Ore Geol. Rev.* **44**, 49–58.
- Barnes S.-J. and Ripley E. M. (2016) Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**, 725–774.
- Barnes S. J., Mungall J. E., Vaillant M. L., Godel B., Leshner C. M., Holwell D., Lightfoot P. C., Krivolutsкая N. and Wei B. (2017) Sulfide-silicate textures in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide ore deposits: Disseminated and net-textured ores. *Am. Mineral.* **102**, 473–506.
- Barré G., Truche L., Bazarkina E. F., Michels R. and Dubessy J. (2017) First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* **462**, 1–14.
- Bazarkina E. F., Pokrovski G. S., Zotov A. V. and Hazemann J.-L. (2010) Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **276**, 1–17.
- Bazarkina E. F., Pokrovski G. S. and Hazemann J.-L. (2014) Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **146**, 107–131.
- Boudreau A. (2019) *Hydromagmatic processes and platinum-group element deposits in layered intrusions*. Cambridge University Press.
- Brenan J. M. (2008) The Platinum-Group Elements: “Admirably Adapted” for Science and Industry. *Elements* **4**, 227–232.
- Brimhall G. H. and Crerar D. A. (1987) Ore fluids: magmatic to supergene. *Rev. Miner.* **17**, 235–265.
- Bühl M., Kabrede H., Diss R. and Wipff G. (2006) Effect of hydration on coordination properties of uranyl (VI) complexes. A first-principles molecular dynamics study. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6357–6368.
- Bühl M., Sieffert N., Golubnychiy V. and Wipff G. (2008) Density functional theory study of uranium (VI) aquo chloro complexes in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A* **112**, 2428–2436.
- Bunău O. and Joly Y. (2009) Self-consistent aspects of X-ray absorption calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 345501.
- Car R. and Parrinello M. (1985) Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471.
- Chen K., Walker R. J., Rudnick R. L., Gao S., Gaschnig R. M., Puchtel I. S., Tang M. and Hu Z.-C. (2016) Platinum-group element abundances and Re–Os isotopic systematics of the upper continental crust through time: Evidence from glacial diamictites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **191**, 1–16.

- Chong L., Wen J., Kubal J., Sen F. G., Zou J., Greeley J., Chan M., Barkholtz H., Ding W. and Liu D.-J. (2018) Ultralow-loading platinum-cobalt fuel cell catalysts derived from imidazolate frameworks. *Science* **362**, 1276–1281.
- Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M. and Grimes R. (1988) *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley New York.
- Crowther N. (2007) Catalyseurs à base de complexes de platine incorporés dans les murs de silices mesoporeuses périodiques; réactivité en hydrogénation. PhD Thesis, Ecole normale supérieure de Lyon.
- Da Silva C., Proux O., Hazemann J.-L., James-Smith J., Testemale D. and Yamaguchi T. (2009) X-ray absorption spectroscopy study of solvation and ion-pairing in aqueous gallium bromide solutions at supercritical conditions. *J. Mol. Liq.* **147**, 83–95.
- Duran C. J., Barnes S.-J., Pleše P., Kudrna Prašek M., Zientek M. L. and Pagé P. (2017) Fractional crystallization-induced variations in sulfides from the Noril'sk-Talnakh mining district (polar Siberia, Russia). *Ore Geol. Rev.* **90**, 326–351.
- Economou-Eliopoulos M. (2010) Platinum-group elements (PGE) in various geotectonic settings: opportunities and risks. *Hell. J. Geosci.* **45**, 65–82.
- Elding L. I. (1972a) Palladium (II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium (II) chloro and bromo aqua complexes. *Inorganica Chim. Acta* **6**, 647–651.
- Elding L. I. (1972b) Palladium (II) halide complexes, II. Acid hydrolyses and halide anations of palladium (II) chloro and bromo aqua complexes. *Inorganica Chim. Acta* **6**, 683–688.
- Elding L. I. (1978) Stabilities of platinum (II) chloro and bromo complexes and kinetics for anation of the tetraaquaplatinum (II) ion by halides and thiocyanate. *Inorganica Chim. Acta* **28**, 255–262.
- Evans D. J. and Holian B. L. (1985) The evans–hoover thermostat. *J. Chem. Phys.* **83**, 4069–4074.
- Filimonova O. N., Nickolsky M. S., Trigub A. L., Chareev D. A., Kvashnina K. O., Kovalchuk E. V., Vikentyev I. V. and Tagirov B. R. (2019) The State of Platinum in Pyrite Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy of Synthetic Crystals. *Econ. Geol.* **114**, 1649–1663.
- Filimonova O. N., Tagirov B. R., Zotov A. V., Baranova N. N., Bychkova Y. V., Tyurin D. A., Chareev D. A. and Nickolsky M. S. (2021) The solubility of cooperite PtS(cr) at 25 – 450 °C, Psat – 1000 bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **559**, 119968.
- Gammons C. H. and Bloom M. S. (1993) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2451–2467.
- Gorczyca A., Moizan V., Chizallet C., Proux O., Del Net W., Lahera E., Hazemann J.-L., Raybaud P. and Joly Y. (2014) Monitoring morphology and hydrogen coverage of nanometric Pt/ γ -Al₂O₃ particles by in situ HERFD–XANES and quantum simulations. *Angew. Chem.* **126**, 12634–12637.
- Grønvold F., Haraldsen H. and Kjekshus A. (1960) On the sulfides, selenides and tellurides of platinum. *Acta Chem Scand* **14**, 1879–1893.
- Hanley J. J. (2005) The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T hydrothermal and high-T magmatic-hydrothermal environments. *Explor. Platin.-Group Elem. Depos.* **35**, 35–56.
- Holwell D. A., Adeyemi Z., Ward L. A., Smith D. J., Graham S. D., McDonald I. and Smith J. W. (2017) Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy. *Ore Geol. Rev.* **91**, 718–740.
- Hou R., Quan Y. and Pan D. (2020) Dielectric constant of supercritical water in a large pressure–temperature range. *J. Chem. Phys.* **153**, 101103.

- Hutchinson D. and Kinnaird J. A. (2005) Complex multistage genesis for the Ni–Cu–PGE mineralisation in the southern region of the Platreef, Bushveld Complex, South Africa. *Appl. Earth Sci.* **114**, 208–224.
- Johnson J. W., Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.* **18**, 899–947.
- Joly Y. (2001) X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B* **63**, 125120.
- Kanitpanyacharoen W. and Boudreau A. E. (2013) Sulfide-associated mineral assemblages in the Bushveld Complex, South Africa: platinum-group element enrichment by vapor refining by chloride–carbonate fluids. *Miner. Deposita* **48**, 193–210.
- Karzavin V. K. (2007) Sulfides, selenides, and tellurides of platinum and palladium: Estimation of thermodynamic properties. *Geochem. Int.* **45**, 931–937.
- Kelly S. D., Hesterberg D. and Ravel B. (2008) Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. *Methods Soil Anal. Part 5 Mineral. Methods* **5**, 387–464.
- Kerr A. and Leitch A. M. (2005) Self-destructive sulfide segregation systems and the formation of high-grade magmatic ore deposits. *Econ. Geol.* **100**, 311–332.
- Kim K., Kim H.-T. and Han J.-I. (2015) Compatibility of platinum with alkaline sulfide fuel: effectiveness and stability of platinum as an anode catalyst in direct alkaline sulfide fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 4141–4145.
- Kleine B. I., Gunnarsson-Robin J., Kamunya K. M., Ono S. and Stefánsson A. (2021) Source controls on sulfur abundance and isotope fractionation in hydrothermal fluids in the Olkaria geothermal field, Kenya. *Chem. Geol.* **582**, 120446.
- Kokh M. A., Akiniev N. N., Pokrovski G. S., Salvi S. and Guillaume D. (2017) The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 433–466.
- Kokh M.A., Assayag N., Mounic S., Cartigny P., Gurenko A., Pokrovski G.S. (2020) Multiple sulfur isotope fractionation in hydrothermal systems in the presence of radical ions and molecular sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **285**, 100-128, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.06.016>.
- Kouzmanov K., Pokrovski G.S. (2012) Hydrothermal controls on metal distribution in Cu(-Au-Mo) porphyry systems. Book chapter in: *Geology and Genesis of Major Copper Deposits and Districts of the World: A Tribute to Richard H. Sillitoe* (eds. J.W. Hedenquist, M. Harris, and F. Camus). *Society of Economic Geologists Special Publication*, **16**, 573-618.
- Kühne T. D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V. V., Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R. Z., Schütt O., Schiffmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S., Bani-Hashemian M. H., Weber V., Borštnik U., Taillefumier M., Jakobovits A. S., Lazzaro A., Pabst H., Müller T., Schade R., Guidon M., Andermatt S., Holmberg N., Schenter G. K., Hehn A., Bussy A., Belleflamme F., Tabacchi G., Glöß A., Lass M., Bethune I., Mundy C. J., Plessl C., Watkins M., VandeVondele J., Krack M. and Hutter J. (2020) CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **152**, 194103.
- Laskar C., Bazarkina E.F., Kokh M.A., Hazemann J.-L., Foulon S., Leynaud O., Desmoele E., and Pokrovski G. S. (2022) Exploring platinum using high-energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy. *Eur. J. Mineral.*, submitted.
- Le Vaillant M., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Santaguida F. and Törmänen T. (2016a) Effects of hydrous alteration on the distribution of base metals and platinum group elements within the Kevitsa magmatic nickel sulphide deposit. *Ore Geol. Rev.* **72**, 128–148.
- Le Vaillant M., Saleem A., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Miller J., Beresford S. and Perring C. (2016b) Hydrothermal remobilisation around a deformed and remobilised komatiite-hosted Ni-Cu-

- (PGE) deposit, Sarah's Find, Agnew Wiluna greenstone belt, Yilgarn Craton, Western Australia. *Miner. Deposita* **51**, 369–388.
- Lee I., Morales R., Albiter M. A. and Zaera F. (2008) Synthesis of heterogeneous catalysts with well shaped platinum particles to control reaction selectivity. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 15241–15246.
- Li Y., Zhou S., Li J., Ma Y., Chen K., Wu Y. and Zhang Y. (2017) Experimental study of the decomposition of acetic acid under conditions relevant to deep reservoirs. *Appl. Geochem.* **84**, 306–313.
- Liu W., Etschmann B., Mei Y., Guan Q., Testemale D. and Brugger J. (2020) The role of sulfur in molybdenum transport in hydrothermal fluids: insight from in situ synchrotron XAS experiments and molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **290**, 162–179.
- Lorand J.-P., Luguet A. and Alard O. (2008) Platinum-group elements: a new set of key tracers for the Earth's interior. *Elements* **4**, 247–252.
- Luguet A., Pearson D. G., Nowell G. M., Dreher S. T., Coggon J. A., Spetsius Z. V. and Parman S. W. (2008) Enriched Pt-Re-Os isotope systematics in plume lavas explained by metasomatic sulfides. *Science* **319**, 453–456.
- McMahon G., Oberthur T., Cabri L. J., Weisner T. W., McMahon G. and Muller P. (1997) Pt, Pd and other trace elements in sulfides of the main sulfide zone, Great Dyke, Zimbabwe: a reconnaissance study. *Can. Mineral.* **35**, 597–609.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W. and Brugger J. (2013) Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 45–64.
- Mei Y., Liu W., Sherman D. M. and Brugger J. (2014) Metal complexation and ion hydration in low density hydrothermal fluids: ab initio molecular dynamics simulation of Cu(I) and Au(I) in chloride solutions (25–1000°C, 1–5000bar). *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 196–212.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Seward T. M., Testemale D. and Brugger J. (2015a) Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 128–145.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W., Etschmann B., Testemale D. and Brugger J. (2015b) Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600 °C): a thermodynamic model derived from ab initio molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **150**, 265–284.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Testemale D. and Brugger J. (2016) Speciation and thermodynamic properties of zinc in sulfur-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **179**, 32–52.
- Mei Y. (2020) Gold solubility in alkaline and ammonia-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17.
- Moldovan M., Palacios M. A., Gomez M. M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A. and Petrucci F. (2002) Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci. Total Environ.* **296**, 199–208.
- Mudd G. M. and Jowitt S. M. (2014) A Detailed Assessment of Global Nickel Resource Trends and Endowments. *Econ. Geol.* **109**, 1813–1841.
- Mungall J. E. (2005), Ed., Exploration for platinum-group elements deposits. *Min. Assoc. Canada Short Course* **35**, 1–494.
- Mungall J. E. and Naldrett A. J. (2008) Ore Deposits of the Platinum-Group Elements. *Elements* **4**, 253–258.
- Neese F. (2012) The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78.

- Neese F. (2018) Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8**, e1327.
- Newville M. (2001) IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 322–324.
- Oelkers E. H., Benezeth P. and Pokrovski G. S. (2009) Thermodynamic databases for water-rock interaction. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 1–46.
- Palme H. (2008) Platinum-group elements in cosmochemistry. *Elements* **4**, 233–238.
- Pan P. and Wood S. A. (1994) Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions: II. Results at 200° to 350°C and saturated vapor pressure. *Miner. Deposita* **29**, 373–390.
- Pearson R. G. (1997) *Chemical Hardness*. Wiley Online Library.
- Pearson R. G. (1968a) Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* **45**, 581.
- Pearson R. G. (1968b) Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *J. Chem. Educ.* **45**, 643.
- Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865.
- Perdew J. P. and Levy M. (1997) Comment on “Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue.” *Phys. Rev. B* **56**, 16021.
- Peyrelade E. (2005) Élaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d’anode de PEMFC peu sensibles à l’empoisonnement par CO: étude d’alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène. Ph.D. thesis., Institut national polytechnique de Grenoble, 187.
- Phillips D. J. and Phillips S. L. (2000) High temperature dissociation constants of HS⁻ and the standard thermodynamic values for S²⁻. *J. Chem. Eng. Data* **45**, 981–987.
- Pokrovski G. S. and Dubessy J. (2015) Stability and abundance of the trisulfur radical ion S₃⁻ in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 298–309.
- Pokrovski G. S., Roux J., Hazemann J.-L. and Testemale D. (2005) An X-ray absorption spectroscopy study of argutite solubility and aqueous Ge(IV) speciation in hydrothermal fluids to 500 °C and 400 bar. *Chem. Geol.* **217**, 127–145.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Yu., Roux J., Hazemann J.-L., Petdang A., Tella M. and Testemale D. (2006) Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: a combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4196–4214.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Yu. and Harrichoury J.-C. (2008) The effect of sulfur on vapor–liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **266**, 345–362.
- Pokrovski G. S., Akinfiyev N. N., Borisova A. Y., Zotov A. V. and Kouzmanov K. (2014) Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **402**, 9–70.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Guillaume D., Borisova A. Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A. P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A. M., Boiron M.-C. and Dubessy J. (2015) Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 13484–13489.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E. F., Borisova A. Y., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Ferlat G. and Saitta A. M. (2021) The trisulfur radical ion S₃⁻ controls platinum transport by hydrothermal fluids. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2109768118.
- Pokrovski G. S., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E. F., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Seitsonen A. P., Ferlat G., Saitta A. M. (2022) Gold speciation in hydrothermal fluids revealed by in situ high energy resolution X-ray absorption spectroscopy. *Am. Min.* (in press). <https://doi.org/10.2138/am-2022-8008CCBYNCND>.

- Proux O., Biquard X., Lahera E., Menthonnex J. J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trivisnon P., Kapoujyan G., Perroux G., Taunier P., Grand D., Jeantet P., Deleglise M., Roux Jp. and Hazemann Jl. (2005) FAME a new beamline for X-ray absorption investigations of very diluted systems of environmental, material and biological interests. *Phys. Scr.*, 970.
- Ramachandran K. I., Deepa G. and Namboori K. (2008) *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications.*, Springer Science & Business Media.
- Ravel B. and Newville M. (2005) *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541.
- Rehkämper M., Halliday A. N., Barfod D., Fitton J. G. and Dawson J. B. (1997) Platinum-Group Element Abundance Patterns in Different Mantle Environments. *Science* **278**, 1595–1598.
- Resat H. and Mezei M. (1993) Studies on free energy calculations. I. Thermodynamic integration using a polynomial path. *J. Chem. Phys.* **99**, 6052–6061.
- Rosenbauer R. J., Bischoff J. L. and Potter J. M. (1993) A flexible Au-Ir cell with quick assembly for hydrothermal experiments. *Am. Mineral.* **78**, 1286–1289.
- Sassani D. C. and Shock E. L. (1998) Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2643–2671.
- Scholten L., Watenphul A., Beermann O., Testemale D., Ames D. and Schmidt C. (2018) Nickel and platinum in high-temperature H₂O + HCl fluids: implications for hydrothermal mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **224**, 187–199.
- Shvarov Yu. V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochem. Int.* **46**, 834–839.
- Shvarov Y. (2015) A suite of programs, Optima, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Appl. Geochem.* **55**, 17–27.
- Spezia R., Bresson C., Auwer C. D. and Gaigeot M.-P. (2008) Solvation of Co (III)-Cysteinato Complexes in Water: A DFT-based Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **112**, 6490–6499.
- Spezia R., Beuchat C., Vuilleumier R., D'Angelo P. and Gagliardi L. (2012) Unravelling the hydration structure of ThX₄ (X= Br, Cl) water solutions by molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **116**, 6465–6475.
- Sprink M. and Ciccotti G. (1998) Free energy from constrained molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **109**, 7737–7744.
- Steudel R. and Chivers T. (2019) The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 3279–3319.
- Sullivan N. A., Zajacz Z., Brenan J. M. and Tsay A. (2021) The solubility of platinum in magmatic brines: Insights into the mobility of PGE in ore-forming environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, S0016703721005548.
- Sverjensky D. A. (2019) Thermodynamic modelling of fluids from surficial to mantle conditions. *J. Geol. Soc.* **176**, 348–374.
- Tagirov B. R., Zotov A. V. and Akinfiyev N. N. (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl°(aq). *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4267–4280.
- Tagirov B. R., Baranova N. N. and Bychkova Ya. V. (2015) Thermodynamic properties of platinum chloride complexes in aqueous solutions: Derivation of consistent parameters from literature data and experiments on Pt(cr) solubility at 400–475°C and 1 kbar. *Geochem. Int.* **53**, 327–340.
- Tagirov B. R., Filimonova O. N., Trigub A. L., Akinfiyev N. N., Nickolsky M. S., Kvashnina K. O., Chareev D. A. and Zotov A. V. (2019) Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: insights

- from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **254**, 86–101.
- Tanger J. C. and Helgeson H. C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sci.* **288**, 19–98.
- Testemale D., Argoud R., Geaymond O. and Hazemann J.-L. (2005) High pressure/high temperature cell for X-ray absorption and scattering techniques. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 043905.
- Tödheide K. (1982) Hydrothermal Solutions. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **86**, 1005–1016.
- Trofimov B. A., Sinegovskaya L. M. and Gusarova N. K. (2009) Vibrations of the S–S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: a structural guide. *J. Sulfur Chem.* **30**, 518–554.
- Vícha J., Novotný J., Straka M., Repisky M., Ruud K., Komorovsky S. and Marek R. (2015) Structure, solvent, and relativistic effects on the NMR chemical shifts in square-planar transition-metal complexes: assessment of DFT approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24944–24955.
- Walther J. V. and Schott J. (1988) The dielectric constant approach to speciation and ion pairing at high temperature and pressure. *Nature* **332**, 635–638.
- Wickenden A. E. and Krause R. A. (1969) Polysulfide chelates. II. Desulfuration of PtS_{15}^{2-} and the synthesis of PtS_{10}^{2-} . *Inorg. Chem.* **8**, 779–783.
- Wilkinson J. J. (2013) Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nat. Geosci.* **6**, 917–925.
- Wood S. A. and Cabri L. J. (2002) The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits. *Geol. Geochem. Mineral. Miner. Benef. Platin.-Group Elem.* **54**, 211–249.
- Zientek M. L. (2012) Magmatic ore deposits in layered intrusions: Descriptive model for reef-type PGE and contact-type Cu-Ni-PGE deposits.

APPENDIX A. Supplementary Electronic Data

Stability and structure of platinum sulfide complexes in hydrothermal fluids

C. Laskar, E.F. Bazarkina, M.A. Kokh, J.L. Hazemann, R. Vuilleumier, E.Desmaele,
and G.S. Pokrovski

Table S1. Sources of thermodynamic data for aqueous species and minerals used in this study.

Chemical species and phases	Data source
Aqueous species	
H ₂ O, H ⁺ , OH ⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , NaCl ⁰ , NaOH ⁰ , NaHSO ₄ ⁰ , HS ⁻ , H ₂ S ₂ O ₃ ⁰ , HS ₂ O ₃ ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₃ ⁰ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , N ₂ ⁰	Jo92
NaSO ₄ ⁻	Po95
S _(2 to 8) ²⁻	Ba17
HCl ⁰	Ta97
H ₂ S ⁰ , SO ₂ ⁰ , H ₂ ⁰ , O ₂ ⁰	AD03
NaHS ⁰ , NaHSO ₄ ⁰	Jo92 ^a
S ₈ ⁰ , S ₃ ⁻	PD15
Au ⁺ , AuHS ⁰ , Au(OH) ⁰ , Au(HS) ₂ ⁻	Po14
Au(HS)(S ₃) ⁻	Po15
AuCl ₂ ⁻	Zo18
Pt ²⁺	SS98
PtCl ₄ ²⁻	Ta19
PtOH ⁺ , PtO ⁰ , PtSO ₄ , Pt(SO ₄) ₂ ²⁻ , Pt(SO ₄) ₃ ⁴⁻	SS98
Pt(HS) ₂ ⁰ , Pt(HS) ₃ ⁻	GB93
Pt(HS) ₄ ²⁻	This study
Solids and liquids	
S _(s) , S _(l) , Na ₂ SO _{4(s)}	Ch98
Pt, Au, FeS ₂ , Fe _{0.875} S, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Ro95
PtS, PtS ₂	Ka07
FeS	Jo92

Jo92 - Johnson et al., 1992; GB93 - Gammons and Bloom, 1993; Ro95 - Robie et al., 1995; Po95 Po14, PD15 - Pokrovski et al., 1995, 2014, 2015; Ta97 - Tagirov et al., 1997; Ch98 - Chase Jr, 1998; SS98 - Sassani and Shock, 1998; AD03 - Akinfiev and Diamond, 2003; Ka07 - Karzhavin, 2007; Pokrovski and Dubessy, 2015; Ba17 - Barré et al., 2017; Zo18 - Zotov et al., 2018.

^a formation constant [cation + ligand = ion pair] is chosen equal to NaCl⁰, and KHSO₄⁰, respectively, from Johnson et al. (1992).

Calibration of XAS solubility of platinum

The determination of the Pt concentration of our experimental samples by X-ray absorption spectroscopy (XAS) in fluorescence mode requires a calibration with standards. The standards used are aqueous solutions of K_2PtCl_4+NaCl (97.5, 9.8 and 1.0 ppm Pt) presenting a good linearity between the amplitude measured and their concentrations (Fig. S1a). The first parameter which influences the absorption edge height of a sample is its absorbance at the Pt-L_{III} energy. The absorbance of each solution is thus calculated at 11,550 eV (just before the absorption edge of Pt-L_{III}) by adding the absorbance contribution of each species. The species (NaCl, K_2PtCl_4 , NaHS, and CH_3CNH_2S) absorbance A is calculated directly from the sum of its constituents absorbance (Na, Cl, K, H, S, Cl), using their absorption length value taken from the software Artemis and Elam database, their concentrations, and the fluid density according to:

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \frac{1}{l_{a,i}} * l * d * C_i \quad (S. 1)$$

where A_i is the absorbance of the solution constituent i , $l_{a,i}$ is the absorption length in cm of the constituent i , l is the optical path through the cell (taken as 0.4 cm), d is the density of the fluid in $g.cm^{-3}$, and C_i is the concentration of the constituent i in $mol.L^{-1}$. Absorbance of standards solutions was adjusted with defined NaCl amount to have an absorbance similar to that of our samples, to avoid this artefact on the concentration determination from the absorption edge height of fluorescence signal $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ (Fig. S1b). The second parameter that can influence the edge height is the position of the sample which is given by (i) the distance between the sample and the detector (ttd), and (ii) the relative distance between the optical axis of the detector and the sample (tte). Effectively as the light emitted by the sample is recovered by the fluorescence detector, and as this light is diffused in all directions, the position between the sample and the detector has a direct influence on $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ value. Thus the closer the detector is, the higher $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ is. We performed a systematic study to investigate the influence of these two distances on the $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ value. Effectively we could not have the standards at the exact same distance as in our samples without saturating the detector, because of their high chlorine concentrations. The tte distance had the strongest influence on $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ value (Fig. Sa), with a factor ~ 2 between the center (tte=0 mm) and the side of the window (tte=1.3 mm), and this influence was similar in the different standard

concentrations. The influence of the ttd distance appeared weaker (Fig. Sb), with only a factor ~ 1.3 between the two extreme ttd positions, separated by 30 mm.

Considering these correlations, concentration were determined for all our samples from the $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ values with an uncertainty $<10\%$, with the following equations on ttd and tte influences:

$$\Delta\mu_{Pt}(fl) = -5.1 \times 10^{-6} \cdot ttd + 2.4 \times 10^{-3} \quad (\text{for } tte=0 \text{ mm}) \quad (S. 2)$$

$$\Delta\mu_{Pt}(fl) = 4.7 \times 10^{-4} \cdot tte + 6.5 \times 10^{-4} \quad (\text{for } ttd=320 \text{ mm}) \quad (S. 3)$$

where ttd and tte are in mm.

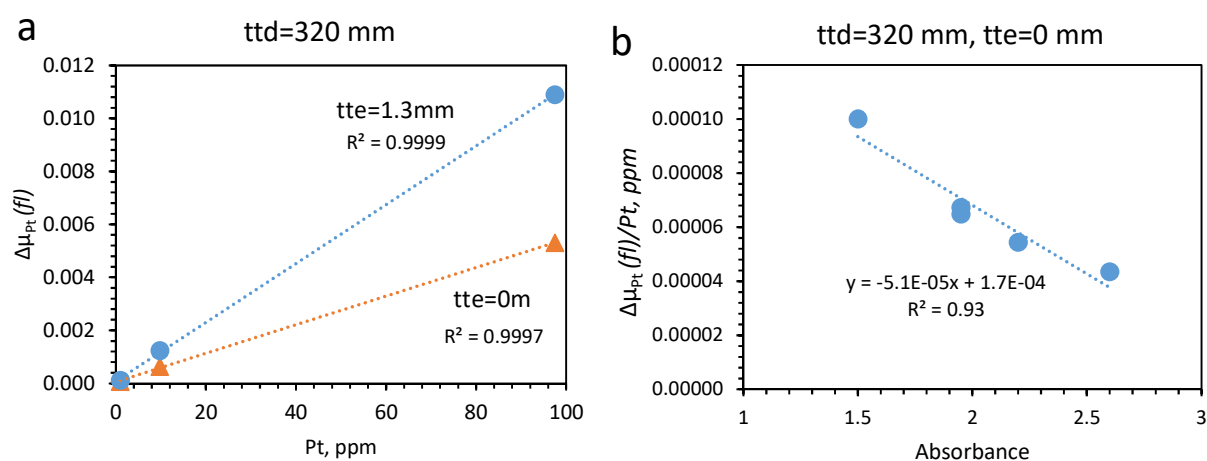


Fig. S1. Amplitude of absorption edge height of fluorescence spectra $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ as a function of the Pt concentrations of standards **(a)**, and influence of the absorbance, at fixed ttd and tte distances, on $\Delta\mu_{Pt}(fl)$ normalized by Pt concentration (in ppm) **(b)**. Correlation coefficients (R^2) close to 1 demonstrate a good linearity of calibration. Concentrations of standards are 97.5 ppm, 9.8 ppm and 1.0 ppm with respective absorbance 2.2, 1.95, and 1.95. The amplitude is divided by ~ 2.5 when the absorbance decreases by ~ 1 unit.

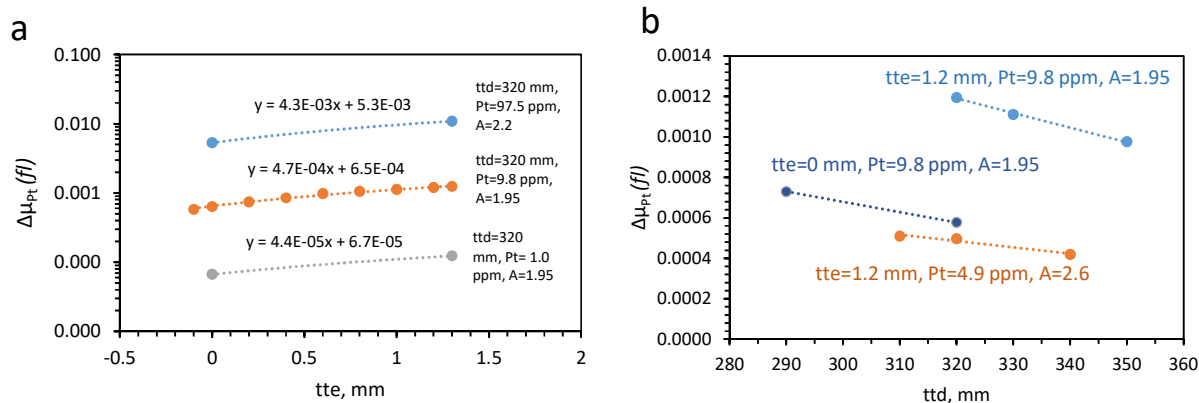


Fig. S2. Influence of the relative tte distance on the amplitude of absorption edge height of fluorescence spectra $\Delta\mu_{Pt}(fl)$. For all concentrations the dependence is similar **(a)**, and influence of the ttd distance on the amplitude of $\Delta\mu_{Pt}(fl)$, at the indicated tte values **(b)**. For all concentrations the dependence is similar, with a slope of $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ mm}^{-1}$.

New method for first-principles thermodynamic integration calculations

We briefly present here the development of the first-principles thermodynamic integration method with a new approach. In our novel method, the reaction constant determination is independent of the accessible volume for the free species, contrary to the theoretical approach of Mei et al. (2013), commonly used in the literature. This independence of the accessible volume enables calculations more representative of the systems energy, which tended to be overestimated in the approach of Mei et al. (2013).

Derivation of the equations

We first consider the expression of the reaction constant for a general reaction $A+B=AB$ from the determination of the free energy ($A_m(r)$) of a pair of atoms AB as a function of the distance r between A and B. This value corresponds to the free energy gain of the system when the pair of atoms is brought from large distances, where A and B are non-interacting and the A-B bond can be considered as "broken", to a distance r . It is thus equal to the reversible work of the force $\langle f(r) \rangle$ from large distance to a distance r :

$$A_m(r) = - \int_r^{+\infty} \langle f(r') \rangle dr' \quad (\text{S. 4})$$

The full derivation of the expression of the reaction constant from the free energy $A_m(r)$ can be found in Chandler (1987), here we provide a short summary. To derive the reaction constant, we assume the validity of the law of mass action when applied to infinite dilution. In the low concentration limit, the concentration of particles B around a particle A at distance r , $c_B(r)$, is given by the Boltzmann distribution:

$$c_B(r) = c_B^\infty e^{-\beta A_m(r)} \quad (\text{S. 5})$$

where $\beta = 1/k_B T$, k_B is the Boltzmann constant, and c_B^∞ is the bulk concentration of particles B. The particles B that form the complex AB are those that fall within a cutoff radius r^* . The number of complexes AB, N_{AB} , is therefore related to the total number of particles A, N_A^{tot} , as:

$$N_{AB} = N_A^{tot} \int_{r=0}^{r^*} c_B^\infty e^{-\beta A_m(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{S. 6})$$

We introduce the molarity of the three species A, B and AB, $[A]$, $[B]$ and $[AB]$, respectively, with $[X] = C_X^\infty / c^\ominus$, where $c^\ominus$ is the standard concentration of 1 mol/L. Equation (S.5) can then be written as:

$$[AB] = [A]_{tot} [B] \times c^\ominus \int_{r=0}^{r^*} e^{-\beta A_m(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{S. 7})$$

Adopting the law of mass action in its low concentration limit, for which $[A] \approx [A]_{tot}$, we can define the reaction constant $K(T, P)$ as:

$$K(T, P) = \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} c^\ominus \int_{r=0}^{r^*} e^{-\beta A_m(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{S. 8})$$

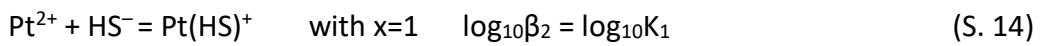
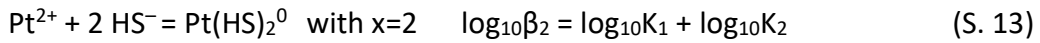
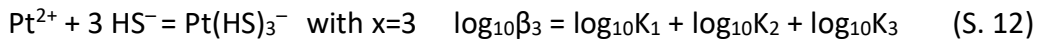
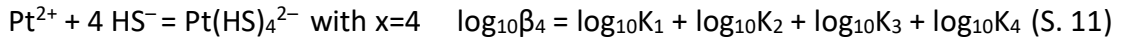
where γ_X is the activity coefficient of the specie X. To evaluate this integral, we thus need to know the free energy $A_m(r)$ around its minimum value at the equilibrium distance r_{eq} , in an energy window of the order of $k_B T$. We model $A_m(r)$ as a term $\Delta_r A$ which represents the free energy gain of having the system AB bound at the equilibrium distance $r = r_{eq}$ as compared to the separated system A + B. To this term is added the energy of a spring of stiffness k (Ramachandran et al., 2008), around the equilibrium position between A and B, at a distance r_{eq} . The free energy $A_m(r)$ for a pair constrained at distance Pt-S equal to r is then modeled as:

$$A_m(r) \approx \Delta_r A + \frac{1}{2} k (r - r_{eq})^2 \quad (\text{S. 9})$$

The stiffness constant k statistically defines the accessible volume to the particle B bound to the particle A, compared to thermal agitation. Integrating equation (S.8) yields:

$$K(T, P) = c^\ominus \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} e^{-\beta \Delta_r A} 4\pi r_{eq}^2 \sqrt{\frac{2\pi RT}{k}} \quad (\text{S. 10})$$

Equation (S.10) allows the constants of reactions K_x ($\text{Pt}(\text{HS})_{x-1}^{3-x} + \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})_x^{2-x}$; $1 \leq x \leq 4$) to be determined from the values of $\Delta_r A$ and k , reported in Table S3, from the force values as function of Pt-S distance (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**3). The constant k is calculated from the constrained force at a distance r close to r_{eq} ($\sim r_{eq} \pm 0.2 \text{ \AA}$), where the force is considered to have a linear response with r . The force is set at 0 at the r_{eq} distance, which is determined from an unconstrained system (Table S3). Respective contributions of K_{spring} and K_{force} to the stepwise constant are detailed in Table S3. As a result, our novel method adds on average a contribution of $-2 \log$ units on each value of K_x , compared to the method used by Mei et al. (2013). The formation constants for each $\text{Pt}(\text{HS})_x^{2-x}$ complex ($\log_{10}\beta_x$, $1 \leq x \leq 4$; Table S3) are thus obtained as:



Uncertainties on the $\log_{10}K_x$ value are the sum of those of the $\log_{10}K_{\text{force}}$ and $\log_{10}K_{\text{spring}}$ contributions, and the final uncertainty on the $\log_{10}\beta_x$ value is the sum of those arising from the $\log_{10}K_x$ values. These uncertainties are discussed below and compared with the literature data.

Table S2. Platinum-S/O interatomic distances at equilibrium, r_{eq} (in Å), estimated in this study by molecular dynamics simulations (FPMD) at 300 °C and static DFT calculations, using the exchange-correlation functional PBE or PBE0, and their comparison with the EXAFS-measured value at 250 °C and 500 bar.

species	Pt-ligand	FPMD PBE	DFT PBE0	EXAFS
Pt(HS) ₄ ²⁻	Pt-SH	2.38±0.01	2.35	2.298±0.007
Pt(HS) ₃ ⁻	Pt-SH (<i>trans</i> SH)	2.37±0.01	2.33	
	Pt-SH (<i>trans</i> OH ₂)	2.32±0.01	2.24	
	Pt-OH ₂	2.29±0.03	2.23	
Pt(HS) ₂ ⁰	Pt-SH (<i>trans</i> SH)	2.37±0.01	2.33	
	Pt-OH ₂ (<i>trans</i> OH ₂)	2.10±0.03	2.03	
Pt(HS) ⁺	Pt-SH	2.28±0.01	2.24	
	Pt-OH ₂ (<i>trans</i> SH)	2.23±0.03	2.18	
	Pt-OH ₂ (<i>trans</i> OH ₂)	2.10±0.03	2.02	

Table S3. Formation constants ($\log_{10}K_x$) derived from free energy integration at 300 °C and 500 bar from FPMD simulations. The $\Delta_r A$ value corresponds to the integrated energy. The constant k corresponds to the “spring” constant of the Pt-S bond. The overall K_x constant value is the logarithmic sum of the two contributions: $\log_{10}K_x = \log_{10}K_{spring} + \log_{10}K_{force}$.

	$\Delta_r A$, kJ.mol ⁻¹	$\log_{10}K_{force}$	k , kJ.Å ⁻²	$\log_{10}K_{spring}$	$\log_{10}K_x^a$	Pt ²⁺ + x HS ⁻ = Pt(HS) _x ^{2-x}	
						x	$\log_{10}\beta_{ion,x}$
Pt(HS) ₃ ⁻ + HS ⁻ = Pt(HS) ₄ ²⁻	104±10	8.6±0.9	710	-2.0	6.6±1.0	4	36.9±3.7
Pt(HS) ₂ ⁰ + HS ⁻ = Pt(HS) ₃ ⁻	137±9	12.4±0.8	650	-2.0	10.4±0.9	3	30.3±2.7
Pt(HS) ⁺ + HS ⁻ = Pt(HS) ₂ ⁰	120±8	11.8±0.7	700	-2.0	9.7±0.8	2	19.9±1.8
Pt ²⁺ + HS ⁻ = Pt(HS) ⁺	117±10	12.4±0.9	1,300	-2.2	10.2±1.0	1	10.2±1.0
error			±200	±0.1			

^a $\log_{10}K_x = \log_{10}K_{spring} + \log_{10}K_{force}$

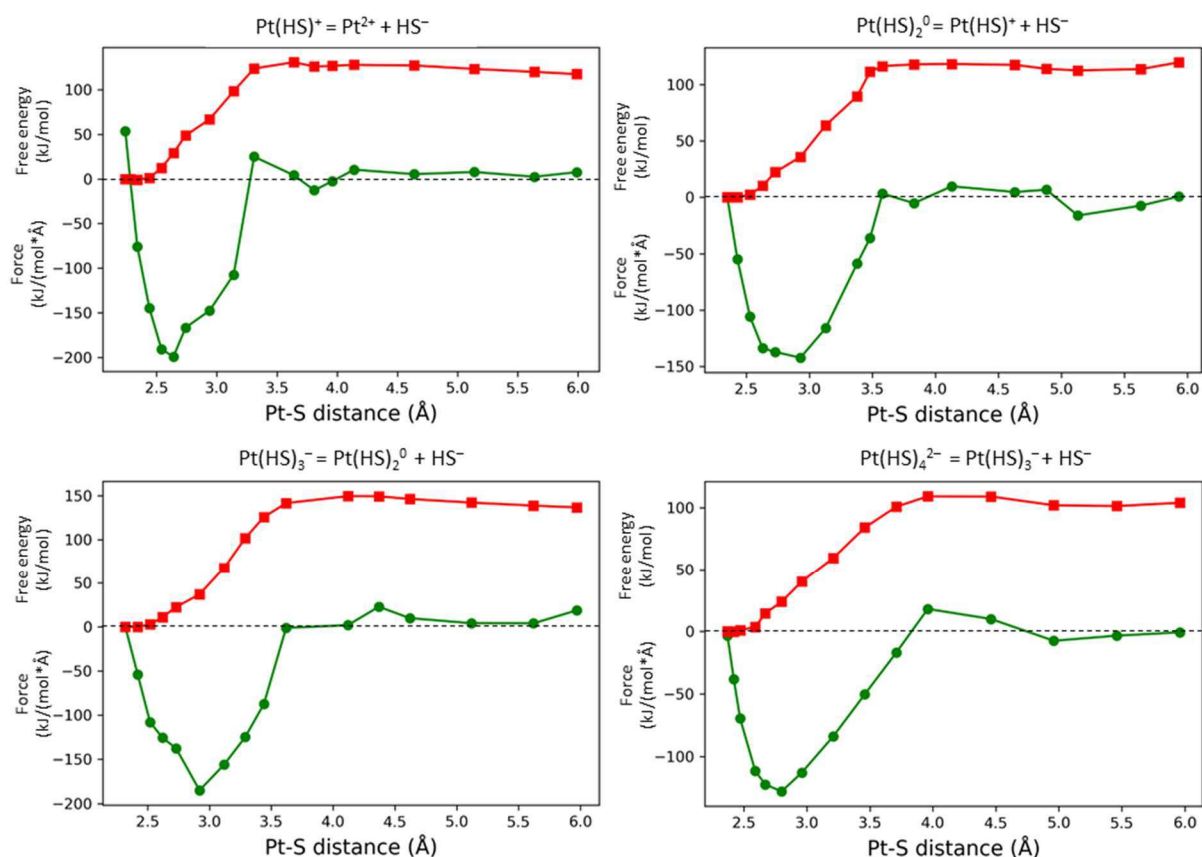


Fig. S3. Mean constrained force (green circles) and free energy (red squares) values for Pt-HS complexes dissociation reactions at 300 °C and 500 bar indicated in the figure, calculated in this study using FPMD.

Error analysis

The uncertainties of the first-principles free energy calculations method must be carefully evaluated before comparing the formation constants values with those determined from experiments. The number of steps and the duration of each step are major contributions to these uncertainties. In our study, we performed runs of 5–7 ps with steps of 0.5 fs (~10,000–14,000 steps), and ~15 runs at different Pt-S distances for each reaction. Final uncertainties calculated for each stepwise formation constant are ± 1.0 log unit. In the former studies using first-principles free energy calculations, the uncertainties were not reported in a systematic or coherent way. For example, in the study of Mei et al. (2013), with run durations of >7 ps with steps of 0.073 fs each (~100,000 steps), the uncertainties on the stepwise formation constants of Cu-Cl complexes (± 0.1 log₁₀ unit) were likely to be underestimated. This is because Mei et al. (2013) calculated the standard deviation (SD) of the free energy values only

over a very narrow Pt-S distance range, of 4–5 Å, thereby neglecting the uncertainty from the force integration at Pt-S distances < 4 Å. Thus, we added an uncertainty term σ to consider this contribution:

$$\sigma = \sqrt{\sum_i \sigma_{F,i}^2 \cdot dr_i^2} \quad (\text{S. 11})$$

where $\sigma_{F,i}$ is the SD value of the mean force F_i at the Pt-S distance $r_i < 4\text{--}5$ Å, and dr_i is the spatial sampling step of the force F_i with:

$$dr_i = \left(\frac{r_{i+1} - r_i}{2} \right) + \left(\frac{r_i - r_{i-1}}{2} \right) \quad (\text{S. 12})$$

The uncertainties associated with the force value were calculated by separating each run in 2 or 3 blocks, and by considering the SD between the mean forces of each block ($\sigma_F \sim \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$). Uncertainties calculations from most recent studies of Mei et al. (2018, 2020) and Guan et al. (2020) also considered a statistical approach with blocks. The $\log_{10}K$ uncertainty values in our study (± 0.8 to ± 1.0) were similar to those calculated in Mei et al. (2020) at 300 °C (± 0.7 to ± 1.2), even though it is worth mentioning that such comparisons between simulations with very different chemical systems may not be fully consistent.

Considering the uncertainties intrinsic to each stepwise formation constant value that may be calculated from MD simulations (± 0.9 log unit on average), it is important to emphasize that the final uncertainty on the overall formation constants (e.g., β_4), which is the sum of those of each stepwise formation constant considered, is particularly high, compared to those from direct experimental methods such as solubility. The formation constants of $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ ($\log_{10}\beta_4$) and $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ ($\log_{10}\beta_3$) derived in our study from MD simulations thus have an uncertainty of ± 3.7 and $\pm 2.7 \log_{10}$ units, respectively (Table S3). Thus, MD simulations cannot replace solubility experiments for formation constant determination, in particular for species with multiple ligands. To reduce such uncertainties, much longer runs at much more Pt-S distance points would be needed, with trade-off between the choice of the exchange-correlation functional quality and the number of particles in the box, to maintain the calculation time within realistic limits.

Supplementary references

- Allen M. P. and Tildesley D. J. (1987) Computer simulation of liquids. Oxford University Press, Section 6.4.1.
- Akinfiyev N. N. and Diamond L. W. (2003) Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 613–629.
- Barré G., Truche L., Bazarkina E. F., Michels R. and Dubessy J. (2017) First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* **462**, 1–14.
- Chase Jr M. W. (1998) NIST-JANAF thermochemical tables. *J Phys Chem Ref Data Monogr.* **9**.
- Gammons C. H. and Bloom M. S. (1993) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2451–2467.
- Johnson J. W., Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.* **18**, 899–947.
- KarzHAVIN V. K. (2007) Sulfides, selenides, and tellurides of platinum and palladium: Estimation of thermodynamic properties. *Geochem. Int.* **45**, 931–937.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W. and Brugger J. (2013) Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 45–64.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2018) The dissociation mechanism and thermodynamic properties of HCl(aq) in hydrothermal fluids (to 700 °C, 60 kbar) by ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **226**, 84–106.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2020) Gold solubility in alkaline and ammonia-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **291**, 62–78.
- Pokrovski G. S., Schott J. and Sergeev A. S. (1995) Experimental determination of the stability constants of $NaSO_4^-$ and $NaB(OH)_4^0$ in hydrothermal solutions using a new high-temperature sodium-selective glass electrode — Implications for boron isotopic fractionation. *Chem. Geol.* **124**, 253–265.
- Pokrovski G. S., Akinfiyev N. N., Borisova A. Y., Zotov A. V. and Kouzmanov K. (2014) Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **402**, 9–70.
- Pokrovski G. S. and Dubessy J. (2015) Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 298–309.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Guillaume D., Borisova A. Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A. P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A. M., Boiron M.-C. and Dubessy J. (2015) Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 13484–13489.
- Ramachandran K. I., Deepa G. and Namboori K. (2008) *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications.*, Springer Science & Business Media.
- Robie R. A., Hemingway B. S. and Survey (U.S.) G. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures., U.S. Government Printing Office.
- Rodinger T., Howell P. L. and Pomès R. (2005) Absolute free energy calculations by thermodynamic integration in four spatial dimensions. *J. Chem. Phys.* **123**, 034104.

- Sassani D. C. and Shock E. L. (1998) Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2643–2671.
- Tagirov B. R., Zotov A. V. and Akinfiyev N. N. (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl°(aq). *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4267–4280.
- Zotov A. V., Kuzmin N. N., Reukov V. L. and Tagirov B. R. (2018) Stability of AuCl₂⁻ from 25 to 1000 °C at pressures to 5000 bar and consequences for hydrothermal gold mobilization. *Minerals* **8**, 286.

Chapitre 5

Impact de l'ion radicalaire S_3^- sur le
transport du platine et du palladium par les
fluides hydrothermaux

5 Impact de l'ion radicalaire S_3^- sur le transport du platine et du palladium par les fluides hydrothermaux

5.1 Impact de l'ion radicalaire S_3^- sur le transport du platine par les fluides hydrothermaux.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence des ions HS^- sur la solubilité du platine dans des fluides hydrothermaux riches en sulfures (solution du type H_2S/HS^-), avec le complexe $Pt(HS)_4^{2-}$ comme complexe majoritaire. Néanmoins, d'autres ligands que HS^- peuvent complexer le platine, tel que l'ion radicalaire S_3^- , comme cela a été montré dans une étude récente de Pokrovski et al. (2021) (ci-joint en annexe), avec la formation des complexes $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ et $Pt^{IV}(HS)_3(H_2O)(S_3)_2^-$. Ces résultats ont un impact important sur la solubilité du platine, qui peut être jusqu'à 10,000 fois plus élevée avec ce type de complexes qu'avec les complexes $[Pt-HS]$ et $[Pt-Cl]$ dans des fluides riches en soufre. Dans ce chapitre, l'influence des ions radicalaires sur la solubilité du platine est étudiée plus en détail, avec des expériences de solubilité en réacteur à cellule flexible (FCR), des expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), des modélisations de dynamique moléculaire *ab initio* (FPMD) et des modélisations thermodynamiques. Notamment, ces résultats seront interprétés à la lumière des nouveaux résultats sur les complexes $[Pt-HS]$ obtenus dans le Chapitre 4. Les méthodes utilisées dans ce chapitre ont été présentées dans le Chapitre 2. Dans ce chapitre, les résultats obtenus seront donc directement présentés et discutés. A noter que les expériences et modélisations présentées ici n'ont pas été utilisées dans l'étude de Pokrovski et al. (2021), excepté celles sur la stabilité des complexes par FPMD présentées dans le paragraphe « Stabilité des complexes $[Pt-HS-S_3]$ » de la section 5.1.4.

5.1.1 Etude XAS

Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats obtenus dans les expériences de spectroscopie d'absorption X effectuées sur la ligne FAME-UHD (BM16) à l'ESRF, à la fois en XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) et en EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). La méthode d'analyse XANES en fluorescence de haute résolution

(HERFD-XANES) donne la capacité d'observer la deuxième couche de coordination du soufre, comme cela a déjà été fait dans le cas des complexes $[\text{Au-HS-S}_3]$ (cf. article ci-joint). Cette présence de soufre dans la deuxième couche de coordination a aussi été observée à partir de résultats de spectres EXAFS de particulièrement bonne qualité dans l'étude de Pokrovski et al. (2021), en considérant la partie réelle de la transformée de Fourier.

Analyse XANES

L'analyse XANES de haute-résolution (*High Energy Resolution Fluorescence Detection*, HERFD-XAS) et le gain en amplitude qu'elle permet comparés à la résolution classique ont été étudiés en détail pour un ensemble de composés du platine dans le Chapitre 3. Le but de notre étude ici est d'utiliser ce gain en amplitude pour tenter de détecter la présence du ligand S_3^- lié au platine(II) dans le spectre XANES. Comme la présence du ligand S_3^- implique la présence d'atomes de soufre dans la deuxième couche de coordination, des références du platine avec une deuxième couche de coordination contenant du soufre ont été utilisées pour comparer leurs signaux avec ceux obtenus dans nos expériences hydrothermales. Deux solides de référence ont ainsi tenté d'être synthétisés : le solide $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3(\text{s})$ et le solide $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_5)_2(\text{s})$, afin d'avoir les deux degrés d'oxydation possibles du platine en solution (+II et +IV). La synthèse du solide $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3(\text{s})$ et sa caractérisation sont présentées dans le Chapitre 3. La synthèse du solide $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_5)_2(\text{s})$ n'a, quant à elle, pas abouti au composé voulu, après une synthèse selon le protocole de Wickenden et Krause (1969) à partir du solide $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3(\text{s})$. Le sulfure de platine $\text{PtS}(\text{s})$ a également été synthétisé et caractérisé (cf. Chapitre 3). Les spectres obtenus sont bien distincts à la fois en amplitude et en énergie, avec l'énergie de la raie blanche du composé $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3(\text{s})$ (11,567.8 eV) différente de celle de $\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}(\text{s})$ (11,566.9 eV) en haute résolution (Fig. 5.1). La similarité du spectre obtenu entre celui de $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3(\text{s})$ et de $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{S}_2(\text{s})$ en transmission (cf. Chapitre 3), permet de considérer $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3(\text{s})$ comme une référence valable en haute-résolution pour des composés de $\text{Pt}(\text{IV})$. Néanmoins, le spectre HR-XANES de $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{S}_5)_3(\text{s})$ ne présente pas de figures particulières au niveau de sa raie blanche et après-pic (11,570–11,580 eV) causée par sa deuxième couche de coordination contenant des atomes de soufre. Cependant, sa haute amplitude et son décalage positif en énergie par rapport à $\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}(\text{s})$ peuvent servir d'indicateur de la présence du $\text{Pt}(\text{IV})$ dans nos solutions.

Un ensemble de 3 solutions hydrothermales a été étudié ici, à des températures de 300 °C et une pression de 600 bar. Les solutions de thiosulfate utilisées ont des concentrations de 0.5 et 3.2 mol/kg H₂O (molalité, notée m dans la suite de ce chapitre), et des pH compris entre 4 et 6 (Tableau 5.1). Les durées de chaque expérience (>3 heures) permettent d'atteindre l'équilibre entre la solution et le PtS(s). Les énergies de la raie blanche et du premier pic (~11,577 eV) pour la solution de Exp3 (1 m S_{tot}, pH=5.3) sont très similaires à celles du Pt^{II}S(s). Le degré d'oxydation du platine dans les conditions de Exp3 est donc +II, avec vraisemblablement la présence de Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂²⁻ comme complexe majoritaire. Les amplitudes de la raie blanche pour Exp5 et Exp7 présentent une amplitude un peu plus importante que pour Pt^{II}S(s), ce qui pourrait témoigner de la potentielle présence de complexes de Pt(IV) comme il a été observé dans l'étude de Pokrovski et al. (2021) à pH<5. A concentration équivalente en soufre (0.5 m K₂S₂O₃) pour Exp3 et Exp5, l'amplitude du signal est notablement plus importante à pH=4.3 (Exp5) qu'à pH=5.3 (Exp3), ce qui indiquerait la présence du complexe Pt^{IV}(HS)₃(H₂O)(S₃)₂⁻ à pH<4.5. Les fortes concentrations en soufre de Exp7 (6.4 m S_{tot}, pH=5.6) peuvent aussi favoriser la formation du complexe Pt^{IV}(HS)₃(H₂O)(S₃)₂⁻.

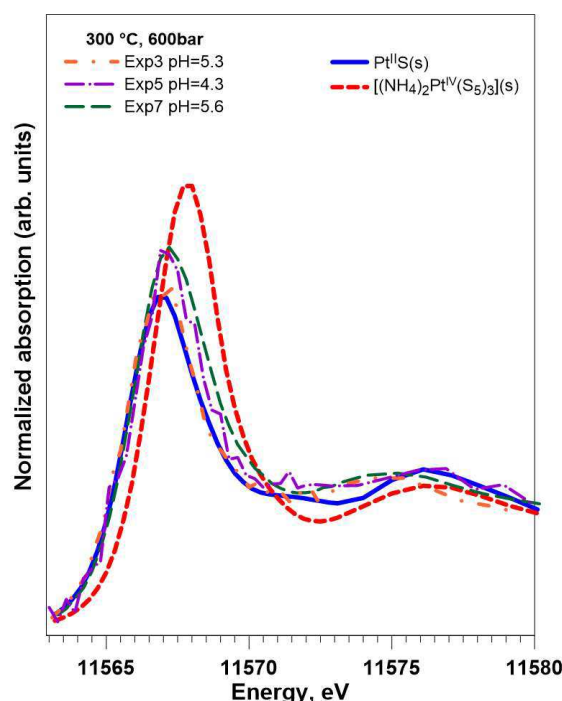


Fig. 5.1 Spectres HR-XANES au seuil d'absorption L_{III} du platine en fluorescence à 300 °C et 600 bar pour les solutions de Exp3 (K₂S₂O₃ 0.52 m), Exp5 (K₂S₂O₃ 0.52 m + HCl 0.21 m), et Exp7 (Na₂S₂O₃ 3.2 m) à l'équilibre avec le solide PtS(s), et pour les références solides Pt^{II}S(s) et (NH₄)₂Pt^{IV}(S₃)₃(s) à 25 °C et 1 bar.

Tableau 5.1. Composition du fluide dans les expériences XAS aux conditions T - P indiquées.

#	Composition	T, °C	P, bar	pH ^a	log ₁₀ fO ₂ ^a	Time, hours
Exp3	K ₂ S ₂ O ₃ (0.52 m)	300	600	5.3	-30.9	5.0
Exp5	K ₂ S ₂ O ₃ (0.52 m) + HCl (0.21 m)	300	600	4.3	-29.9	5.3
Exp7	Na ₂ S ₂ O ₃ (3.2 m)	300	600	5.6	-30.9	3.8
Error		±10	±10	±0.1	±0.2	

m denotes the number of moles of each solute per kg of water (mol.kg⁻¹ H₂O).

^a pH and fO₂ are calculated from composition of the experiment with the HCh software at the experimental T - P .

Analyse EXAFS

Le spectre EXAFS de la solution de Exp7 et sa modélisation par IFFEFIT sont présentés sur la Fig. 5.2. Ce spectre EXAFS est le seul de nos 3 expériences présentant un ratio signal sur bruit suffisamment élevé pour être exploitable. La valeur du paramètre S_0^2 a été fixée à 1.0 d'après notre étude systématique des différents modes d'acquisition de spectres du Chapitre 3. La modélisation EXAFS donne un nombre de ligands soufrés de $N=4.1\pm0.5$ et une distance Pt-S de 2.31 ± 0.03 Å (Tableau 5.2). Cette distance est proche de celle que nous avons déterminée pour le complexe Pt(HS)₄²⁻ à 300 °C à partir de spectres EXAFS de bien plus grande qualité (Pt-S = 2.32 ± 0.01 Å, cf. Chapitre 4). Dans une étude récente exploratoire de notre équipe (Pokrovski et al., 2021), une distance moyenne Pt-S de 2.330 ± 0.005 Å a été déterminée pour les complexes [Pt^{II}-HS-S₃] à partir de spectres EXAFS de très bonne qualité. Nos spectres EXAFS en mode HR, qui n'est pas optimisé pour l'acquisition EXAFS, ne permettent donc pas de distinguer les complexes [Pt^{II}-HS] vs [Pt^{II}-HS-S₃] dans la limite des incertitudes. Le faible ratio signal/bruit de notre spectre EXAFS ne permet pas, non plus, de modéliser une deuxième couche de coordination, et donc de pouvoir réaliser une analyse fine à des distances > 3 Å pour y distinguer la présence d'atomes de soufre provenant du ligand S₃⁻. Le nombre de ligands soufrés autour du Pt déterminé dans l'expérience Exp7 ($N=4.1$) est en bon accord avec ceux des différentes expériences de l'étude de Pokrovski et al. (2021) réalisée sur FAME pour des fluides de pH et redox comparables ($N\sim4.5$), où des complexes mixtes [Pt-HS-S₃] ont été aussi proposés. Cependant, les incertitudes intrinsèques sur la détermination du nombre de

voisins par EXAFS (au moins ± 0.5 atomes) ne permettent pas de conclure si un seul complexe ou un mélange de complexes existent dans nos conditions.

Bien que la méthode XAS permette en principe d'estimer la concentration totale de l'élément absorbeur (cf. Chapitre 4), elle est sujette à des limitations. C'est pourquoi la solubilité du platine n'a pas pu être déterminée de façon rigoureuse à partir des spectres obtenus pour nos expériences de spectroscopie d'absorption X, car : i) les spectres acquis en transmission n'ont pas un ratio signal sur bruit suffisant pour pouvoir quantifier l'amplitude du saut d'absorption entre 11,565 et 11,570 eV ; ii) les spectres acquis en fluorescence ont été optimisés afin d'avoir le maximum de signal, sans qu'une calibration systématique de ce signal soit effectuée. En effet, pour chaque solution, une calibration en fonction de son absorbance et de sa distance au détecteur est nécessaire, comme pour les expériences réalisées sur la ligne de lumière FAME (cf. Chapitre 4). Cependant, nos calibrations du signal de fluorescence en utilisant des solutions standard de Pt sur FAME ne pouvaient pas être transposées sur FAME-UHD qui a une résolution et une configuration optique très différentes.

En conclusion, nos résultats XANES et EXAFS mettent en évidence un ou plusieurs complexes de Pt(II) avec les ligands HS^- et S_3^- à des $\text{pH} > 5$ et à concentrations de soufre de 1 m. Cependant, à plus haute concentration en soufre (~ 3 m), et à $\text{pH} < 5$, la présence de complexes de Pt(IV) n'est pas à exclure. La haute-résolution n'a cependant pas apporté de précision nouvelle comparée à la résolution classique, utilisée dans l'étude précédente de Pokrovski et al. (2021). Il en résulte de cette analyse que la qualité des spectres, à la fois XANES

Tableau 5.2. Paramètres structuraux dérivés de la modélisation EXAFS de Exp7 à 300 °C et 600 bar, dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^-$.

T, °C	P, bar	Atom	N	R, Å	σ^2 , Å ²	$\Delta\epsilon$, eV	Fit quality: Reduced χ^2 (R-factor)	k-range, Å ⁻¹	R-range, Å
#Exp7: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3.2 m) + Pt foil									
300	600	S	4.1 $\pm$ 0.5	2.31 $\pm$ 0.03	0.005 ^a	4 $\pm$ 3	51 (0.027)	3.0–8.7	1.3–2.6

m denotes the number of moles of each solute per kg of water ($\text{mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$); S_0^2 is the amplitude reduction factor set to 1.0 here; uncertainties are calculated by the ARTEMIS program; the number of variables (3) is lower than the number of independent points (5); R = Pt-indicated atom mean distance, N = Pt-indicated atom coordination number, σ^2 = mean square displacement bond length (or Debye-Waller factor); $\Delta\epsilon$ is a non-structural parameter accounting for phase shift between experimental spectrum and FEFF calculation; R-factor defines goodness of the total fit in R-space.

^a σ^2 is set at this value, as it is the typical value from thiosulfate solutions fits performed at ~ 300 °C in the study by Pokrovski et al. (2021).

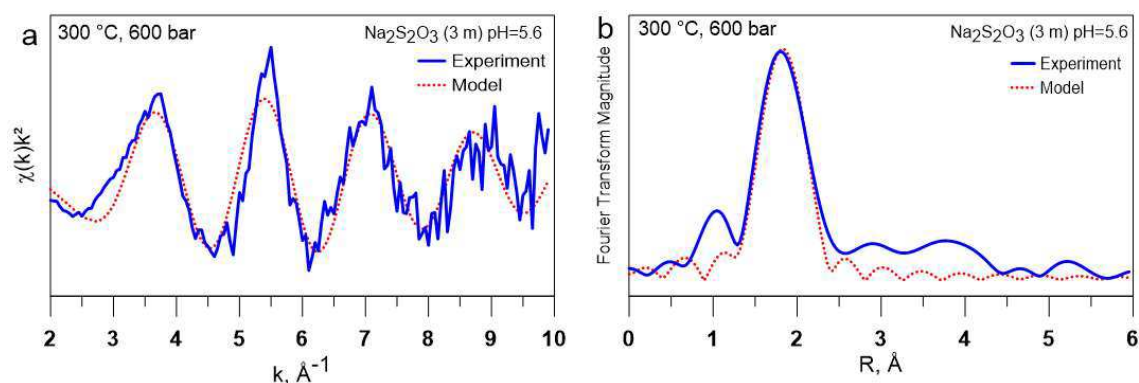


Fig. 5.2. Spectre EXAFS k^2 -pondéré (a) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (non corrigée pour le déphasage) (b) de la solution aqueuse de l'expérience Exp7 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3.2 m) + PtS(s)) à 300 °C et 600 bar. Les courbes en pointillés sont des ajustements par la méthode des moindres carrés au spectre expérimental indiqué par les lignes pleines. La première couche de coordination du complexe est la seule considérée pour la modélisation EXAFS ici.

et EXAFS, est primordiale pour l'étude d'un élément trace en phase fluide de haute température. Cependant, l'analyse structurale des données de spectroscopie XAS doit être combinée avec d'autres approches complémentaires, comme des expériences de solubilité et des modélisations de dynamique moléculaire, pour pouvoir appréhender de manière robuste la spéciation des métaux en phase fluide. L'apport de ces approches est détaillé dans les sections suivantes.

5.1.2 Expériences de solubilité en réacteur à cellule flexible

Dans notre étude, deux expériences de solubilité en réacteur à cellule flexible ont été réalisées : l'expérience m33, avec comme solution initiale du thiosulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.50 m), et l'expérience m34, avec une solution de initiale de NaHS (1.01 m) + H_2S (0.01 m) (Tableaux 5.3 et 5.4). Dans l'expérience m33, la solution de thiosulfate a été diluée avec de l'eau au cours de l'expérience afin d'observer la variation qu'entraîne la dilution en soufre sur la solubilité du PtS(s) . Dans l'expérience m34, la solution de NaHS initialement introduite a été oxydée au cours de l'expérience afin d'obtenir un équilibre sulfure-sulfate en solution. L'expérience m34 a ainsi été réalisée dans le but de vérifier, au sein d'une expérience unique, le changement de solubilité lors du passage du système chimique $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ au système chimique $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^{2-}$, et pour étudier la solubilité de PtS(s) dans un système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^{2-}$ issu d'une autre solution soufrée de départ qu'une solution de thiosulfate. L'évolution au cours du temps des concentrations en métaux (Pt, Pd et Au) est présentée sur la Fig. 5.3.

Tableau 5.3. Concentrations du platine et du palladium et composition du fluide en termes de composées chimiques introduits le système H₂O-K₂S₂O₃-PtS-PdS-Au pour l'expérience m33, et dans le système H₂O-NaHS-PtS-PdS-Au pour l'expérience m34, aux conditions *T-P* indiquées, moyennés pour chaque étape expérimentale.

Run/step	T, °C	P, bar	K ₂ S ₂ O ₃ , m	NaHS, m	H ₂ S _(aq) , m	HCl, m	NaOH, m	H ₂ O ₂ , m	pH ^a	S ₃ ^{-a} (×10 ³), m	log ₁₀ fO ₂ ^a	m _{Pt} , mean (×10 ³), m	m _{Pd} , mean (×10 ³), m	log ₁₀ K _{1,Pt}	log ₁₀ K _{1,Pd}	N _{exp}	Injected aqueous solution	Major S ligands
m33/1,2	300	460±30	0.53	–	–	–	–	–	5.3	18	-30.8±0.2	0.10	0.24	-0.1	-0.5	4	–	H ₂ S/HS ⁻ /SO ₄ ²⁻ /S ₃ ⁻
m33/3	300	460±60	0.33	–	–	–	–	–	5.3	6.7	-30.8±0.2	0.017	0.016	-0.6	-0.5	2	H ₂ O	H ₂ S/HS ⁻ /SO ₄ ²⁻ /S ₃ ⁻
m33/4	300	410±60	0.21	–	–	–	–	–	5.4	2.4	-30.8±0.2	0.0032	0.0021	-1.0	-0.3	2	H ₂ O	H ₂ S/HS ⁻ /SO ₄ ²⁻ /S ₃ ⁻
m34/1 ^b	300	460±30	–	1.00	0.02	–	–	–	8.2	0.0066	-35±1	0.48	0.018	–	–	4	–	H ₂ S/HS ⁻
m34/2 ^b	300	410±20	–	0.83	0.02	0.38	–	–	6.6	0.0010	-35±1	0.14	0.0015	–	–	3	HCl	H ₂ S/HS ⁻
m34/3	300	460±60	–	0.67	0.01	0.31	0.22	0.91	6.2	4.9	-31.6±0.2	0.27	0.038	0.9	0.1	3	H ₂ O ₂ + NaOH	H ₂ S/HS ⁻ /SO ₄ ²⁻ /S ₃ ⁻
m34/4	300	410±60	–	0.55	0.01	0.39	0.18	0.75	4.6	11	-30.2±0.2	0.11	0.037	-0.2	-0.7	3	HCl	H ₂ S/HS ⁻ /SO ₄ ²⁻ /S ₃ ⁻
Error	±1		±10%						±0.1		±0.2	±10%	±10%	±0.7	±0.6			

m désigne le nombre de moles de chaque soluté par kg d'eau (mol/kg H₂O) ; N_{exp} correspond au nombre d'échantillons pour le calcul de m_{Pt,mean} ; le nombre x dans m33/x et m34/x (1≤x≤4) représente l'ordre chronologique de l'étape correspondante. Voir le Tableau 5.4 pour plus de détails sur les analyses.

La pression P est rapportée en tant que valeur moyenne avec un écart-type tenant compte des variations de pression au cours de l'étape donnée.

^a le pH, la fugacité d'oxygène fO₂ et la concentration en S₃⁻ sont calculés à partir de la composition de l'expérience aux différentes étapes avec le logiciel HCh.

^b les concentrations en métaux ne sont pas pris en compte dans la modélisation des complexes, car l'expérience m35 est privilégiée.

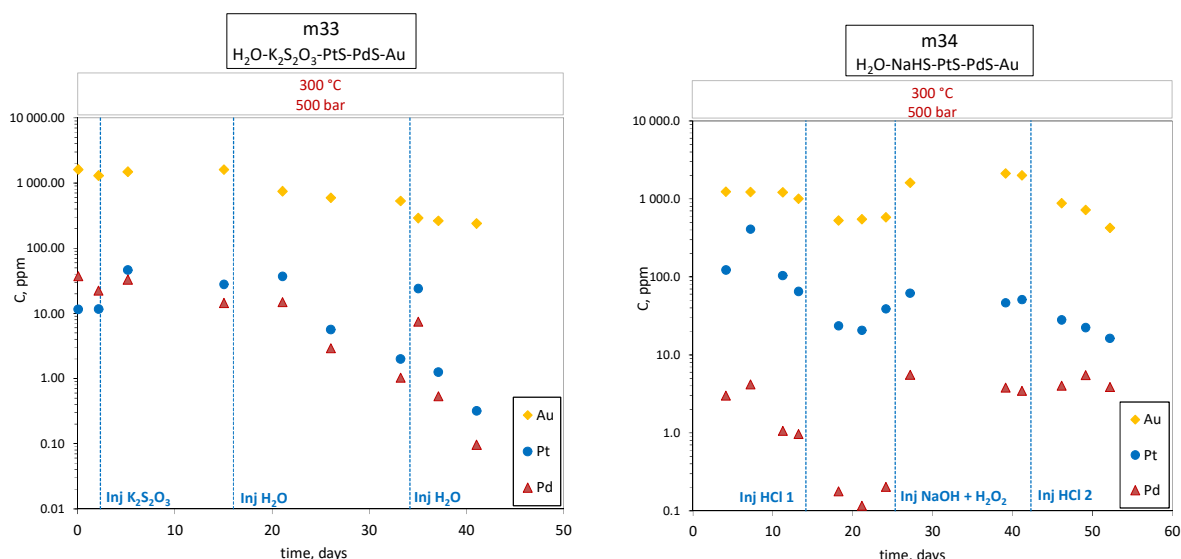


Fig. 5.3. Concentrations dissoutes des métaux Pt, Pd et Au dans le fluide des expériences m33 (à gauche) et m34 (à droite) en fonction du temps. Les phases solides à l'équilibre sont PtS(s), PdS(s) et Au(s). Les différentes injections sont indiquées par des traits pointillés verticaux bleus. La solution est dans un système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^-$ pour m33 et à partir de l'injection de H_2O_2 ($t \sim 27$ jours) pour m34.

Dans les 2 expériences, les sulfures ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$) ont été dosés dans chaque session de prélèvement en utilisant diiode et acétate de zinc (cf. Chapitre 2). Ces dosages présentent des résultats similaires dans la limite de leurs incertitudes (Tableau 5.4). Pour l'expérience m33, la concentration en SO_4^{2-} est équivalente à la moitié de celle de l'ion potassium K^+ pour toute l'expérience, en raison de la réaction de dissociation du thiosulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en sulfure et sulfate. Les concentrations en K^+ (m33) et Na^+ (m34) présentent de faibles incertitudes ($\pm 5\%$), avec des valeurs stables pour une même étape réactionnelle, et ont donc été utilisées pour déterminer les facteurs de dilution au fur et à mesure des injections. Les concentrations en ions S_3^- ont été calculées dans chaque condition avec le logiciel HCh. Les concentrations en ions polysulfures (S_n^{2-} , $2 \leq n \leq 8$) calculées avec le logiciel HCh ne sont pas considérées ici car elles ont des valeurs négligeables ($< 10^{-5}$ m) dans toutes nos conditions expérimentales, comparées à celles de S_3^- à des concentrations d'au moins 3 ordres de grandeurs plus fortes.

Concernant les concentrations en métaux dissous, les concentrations en Au (10^{-3} – 10^{-2} m), sont les plus élevées et se stabilisent au bout de ~ 10 jours après une injection, ce qui suggère que le pH et le $f\text{O}_2$, les 2 paramètres-clés qui contrôlent la solubilité de Au, s'équilibrent sur cette durée. Les concentrations de Au sont pour les systèmes $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^-$ dans la limite de 0.5 unité logarithmique des concentrations prédites pour la somme des

Tableau 5.4. Composition du fluide prélevé, en termes des espèces chimiques ou éléments analysés dans chaque session de prélèvement, du système H₂O-K₂S₂O₃-PtS-PdS-Au pour l'expérience m33, et H₂O-NaHS-PtS-PdS-Au pour l'expérience m34, aux conditions de *T-P* indiquées. La solution initiale de m33 contient 83.6 g de solution de K₂S₂O₃ (0.48 mol/kg soln) et la solution initiale de m34 contient 153.9 g de solution de NaHS (0.97 mol/kg soln) + H₂S_(aq) (0.02 mol/kg soln).

Duration from each injection, days	T °C	P bar	Pt ppm	Pd ppm	Au ppm	S _{tot} mol/kg soln	K/Na mol/kg soln	Cl mol/kg soln	S _{red} (with I ₂) mol/kg soln	S _{red} (with ZnAc) mol/kg soln	S _{red} (mean) mol/kg soln	SO ₄ ²⁻ mol/kg soln	S ^{0,c} mol/kg soln
#m33/1													
0	300	493	11.5 ^d	37	1612	0.965	0.992	— ^a	0.20	0.28	0.24	0.404	0.32
2	300	437	11.6 ^d	22 ^d	1298	0.979	1.016	— ^a	0.30	0.25	0.27	0.443	0.26
#m33/2, Injection K ₂ S ₂ O ₃ (13.7 g; 0.48 mol/kg soln)													
3	300	433	46	33	1487	1.11	1.01	— ^a	0.26	0.26	0.26	0.423	0.43
13	300	386	27.86	14	1607	1.15	1.07	— ^a	— ^a	— ^a	0.26 ^e	0.385	0.58
#m33/3, Injection MQ													
5	300	519	37.0 ^f	15 ^f	747	0.616	0.600	— ^a	0.20	0.21	0.21	0.278	0.13
10	300	461	5.6	2.9 ^d	593	0.638	0.641	— ^a	0.21	0.22	0.21	0.272	0.15
17	300	395	2.0 ^d	1.0 ^d	530	0.597	0.626	— ^a	0.17	0.21	0.19	0.263	0.15
#m33/4, Injection MQ													
1	300	473	24.0 ^f	7.4 ^{d,f}	290	0.423	0.438	— ^a	0.18	0.14	0.16	0.186	0.08
3	300	413	1.3 ^d	0.53 ^d	263	0.423	0.427	— ^a	0.14	0.16	0.15	0.190	0.09
7	300	359	0.32 ^d	0.10 ^d	239	0.382	0.387	— ^a	0.14	0.15	0.14	0.216	0.02
#m34/1													
4	300	587	122.5 ^d	3.0	1238	1.06	0.993	0.003	— ^a	— ^a	— ^a	0.005	
7	300	552	409 ^d	4.2	1225	1.06	0.994	0.004	0.84	0.77	0.80	0.006	0.26
11	300	523	103.7 ^d	1.1	1211	0.978	0.892	0.001	1.05	0.74	0.90	N.A.	
13	300	509	64.8 ^d	1.0	1001	1.06	0.949	0.004	0.62	0.77	0.90	0.007	0.15
#m34/2, Injection HCl (28.2 g; 1.9 mol/kg soln)													
4	300	563	23.6	0.18 ^d	528	0.881	0.799	0.359	0.71	0.64	0.67	N.A.	
7	300	519	20.7	0.12 ^d	548.0	0.839	0.796	0.358	0.80	0.53	0.67	0.003	0.17
10	300	479	38.8	0.20 ^d	581.0	0.841	0.739	0.332	0.73	0.62	0.68	0.003	0.16
#m34/3, Injection H ₂ O ₂ (16.2 g; 8.8 mol/kg soln) + NaOH (8.7 g; 3.9 mol/kg soln)													
2	300	614	61.7	5.6	1606	0.685	0.816	0.292	0.36	0.30	0.33	0.192	0.16
14	300	555	46.4	3.8	2111	0.676	0.811	0.283	0.36	0.31	0.33	0.186	0.16
16	300	474	51.0	3.5	2006	0.660	0.764	0.274	0.37	0.26	0.31	0.188	0.16

Tableau 5.4 suite

#m34/4, Injection HCl (20.8 g; 0.94 mol/kg soln)													
4	300	574	28.1	4.0	878	0.550	0.704	0.387	0.24	0.22	0.23	0.145	0.18
7	300	477	22.4	5.5	719	0.520	0.657	0.356	0.25	0.20	0.22	0.147	0.15
10	300	431	16.3	3.9	424	0.531	0.657	0.357	0.23	0.20	0.22	0.147	0.17
Error	±2	±10%	±10%	±10%	±10%	±10%	±5%	±5%	±10%	±10%	±10%		

N.A : non analysé en raison de la concentration inférieure à la limite de détection de la HPLC ; pour m33 la source de platine est une feuille de métal qui se sulfurise au contact du fluide soufré. Pour m34 la source de platine est un mélange PtS(s)+PtS₂(s).

^a ' _ ' non mesuré ;

^b moyenne entre le dosage avec I₂ et avec ZnS ;

^c calculé comme S_{tot}-S_{red}-SO₄²⁻ ;

^d concentrations recalculées, en raison d'une valeur plus faible que le standard de plus faible concentration selon la méthode présentée dans l'annexe VI ;

^e valeur prise comme étant égale au dosage précédent de l'étape m33/2 ;

^f valeur non prise en compte dans la modélisation.

complexes $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ et $\text{Au}(\text{HS})(\text{S}_3)^-$. Les concentrations en Pt atteignent des valeurs stables sur la durée d'une étape de réaction (<15 jours) (Fig. 5.3). En absence d'injection avec la solution initialement introduite (m33/1 et m34/1), l'équilibre est plus rapidement atteint (< 5 jours). Après une injection, l'équilibre dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$, est lui aussi, rapidement atteint (< 5 jours), mais dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^-$ l'équilibre est beaucoup plus lent à se mettre en place (~10 jours). Cela s'explique par les réactions redox dans les systèmes sulfure-sulfate beaucoup plus lentes que dans les systèmes avec uniquement des sulfures (Ohmoto et Lasaga, 1982). Les concentrations de Pt au cours de l'expérience m33 varient dans la gamme $(0.03-0.1) \times 10^{-3}$ m pour des concentrations en soufre entre 0.4 et 1.0 m, et au cours de l'expérience m34 elles varient dans la gamme 0.002–0.02 m dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ et dans la gamme 0.03–0.04 m dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^-$ pour des concentrations en soufre de ~0.6 m (Tableau 5.3). Dans l'expérience m33 on peut voir, par exemple, qu'avec une dilution en soufre d'un facteur ~2.5, la concentration en Pt diminue d'un facteur ~100 pour un pH presque constant (pH=5.3–5.6). Dans l'expérience m34, une diminution de pH de 6.2 à 4.6 pour une concentration de soufre diluée quasi-constante ($\pm 20\%$) ne change presque pas la concentration en platine dans la limite des incertitudes ($\sim 0.04 \times 10^{-3}$ m).

Les résultats de solubilité des métaux dans la première partie de l'expérience m34 (m34/1,2) obtenus dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ n'ont pas été pris en compte dans nos modélisations de solubilité en raison du manque de certitude sur le degré redox de la solution initiale de NaHS. En effet, la garantie de l'absence de polysulfures n'a pas été assurée comme cela a été le cas pour m35 avec un tampon minéral pyrite-pyrrhotite et l'utilisation d'une solution de NaHS fraîchement synthétisée (cf. Chapitre 4). Comparativement, la solution de NaHS utilisée pour m34 était vieille (>6 mois), avec une couleur jaune translucide prononcée, et l'analyse par spectroscopie Raman de cette solution a montré que la solution contenait une certaine concentration d'ions radicalaires S_3^- à 200 °C (cf. Chapitre 2). Les solubilités mesurées dans les premières étapes de m34 (m34/1+2) n'ont donc pas été prises en compte pour nos calculs de constantes de réactions, et ce sont uniquement les résultats de m35 qui ont été considérés pour calculer la concentration des complexes $[\text{Pt-HS}]$ dans notre étude. Il est toutefois intéressant de remarquer qu'après l'oxydation de la solution à l'étape m34/3 par ajout d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , une augmentation d'un facteur >2 de la concentration en métaux (Pt, Pd et Au) est observée alors que le pH ne diminue que de 0.4

et que la concentration de sulfure est divisée par ~ 2 (Tableau 5.4). Cette augmentation de solubilité alors que la concentration en sulfure et le pH diminuent ne peut être expliquée que par la présence de nouveaux complexes possédant des ligands autres que HS^- , et donc l'apparition de complexes mixtes $[\text{Pt-HS-S}_3]$.

Les résultats obtenus pour la solubilité de PtS(s) dans les expériences m33 et m34 dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^{2-}$ sont modélisés de façon optimale par le complexe de formule $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ (Fig. 5.4). Les autres formules de complexes qui ont été testées sont $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$, $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_3)_2^{2-}$, $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})(\text{S}_3)_3^{2-}$, $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_3)_2^0$, $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})(\text{S}_3)_2^{2-}$, et $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)^-$. Les modélisations avec les deux derniers complexes présentent des écarts aux valeurs expérimentales similaires à ceux obtenus avec $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$, néanmoins, à la vue de nos résultats de modélisations FPMD (cf. section 5.1.4) et des résultats de l'étude de Pokrovski et al. (2021), le complexe $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ a aussi été retenu comme complexe majoritaire en solution pour $\text{pH} > 4.5$. Les écarts observés entre les concentrations prédites et expérimentales sont pour la plupart en-dessous de la limite des incertitudes ($\sim \pm 0.5$ log), même si pour l'étape m34/3 l'écart atteint 1 unité log. Toutefois les modélisations de nos solubilités avec le complexe $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ donnent des écarts > 3 ordres de grandeur, ce qui montre la nécessité de considérer un autres complexe

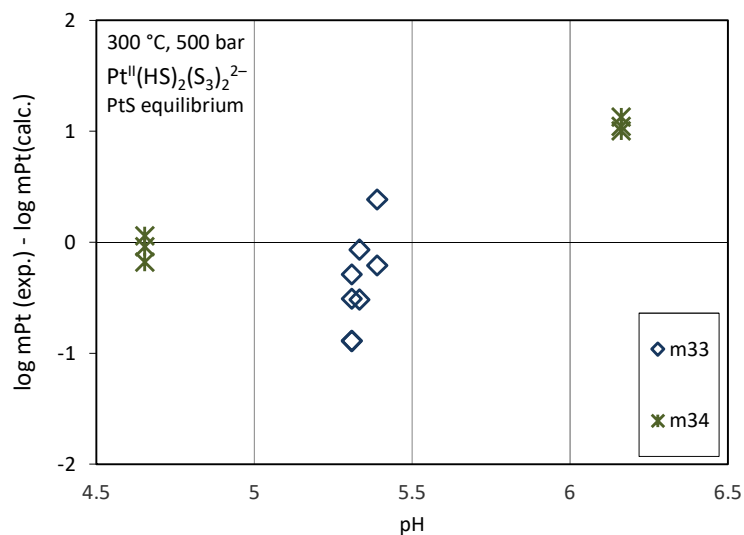


Fig. 5.4. Différence entre la solubilité de PtS(s) mesurée dans les expériences m33 et m34 en fonction du pH à 300 °C et 500 bar, et les concentrations modélisées avec $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ comme complexe majoritaire en solution, en utilisant le logiciel OptimA (Shvarov, 2015).

majoritaire en solution (Fig. 5.5), et cela quel que soit le système de départ ($K_2S_2O_3$ ou $NaHS$). La solubilité du $PtS(s)$ correspond ainsi à des concentrations en platine entre 10^{-4} et 10^{-3} m pour une concentration de ~ 0.5 m de sulfure et de sulfate, avec des concentrations entre 10^{-2} et 10^{-3} m de S_3^- .

Les pH de nos solutions dans m33 et m34 étant toujours plus élevés que $pH=4.5$ qui apparaît comme la limite de l'apparition du $Pt^{IV}(HS)_3(H_2O)(S_3)_2^-$ (voir l'analyse XAS section 5.1.1), nous avons choisi de ne pas prendre ce complexe en considération dans nos modélisations de solubilité. Aussi, l'influence de la pression sur la solubilité de $PtS(s)$ est considérée comme négligeable dans nos expériences au moins entre 400 et 600 bar, ce qui est cohérent avec la faible compressibilité des solutions aqueuses à ces températures. Par conséquent, dans l'analyse thermodynamique de nos données de solubilité, nous avons adopté une pression de 500 bar pour tous les points à la température de 300 °C. La potentielle présence de $PtS_2(s)$, qui est thermodynamiquement la phase de sulfure de platine la plus stable dans les conditions redox dans le système $H_2S/HS^-/SO_4^{2-}/S_3^-$, est discutée dans la section 1.1.3.

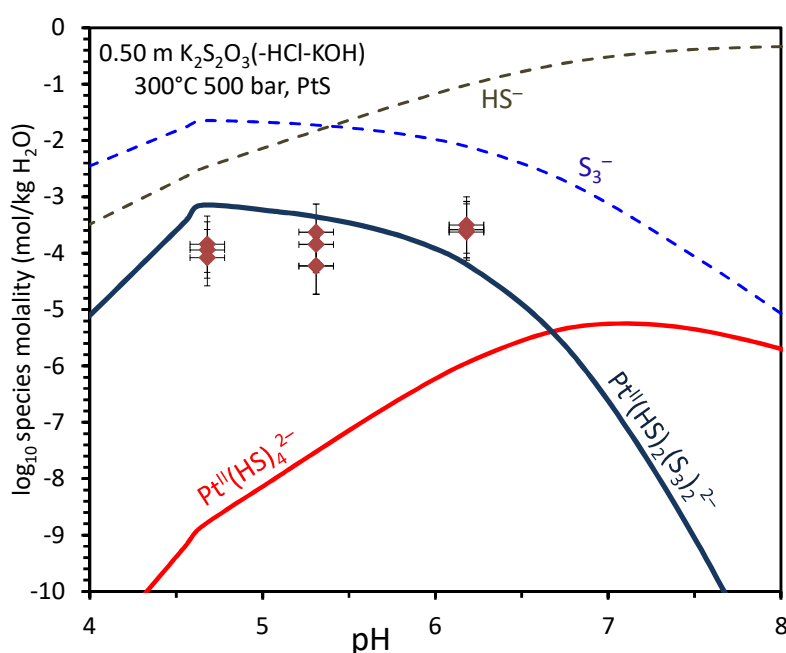
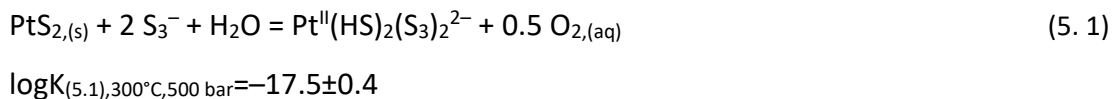


Fig. 5.5. Concentrations des espèces majoritaires du platine en solution, sous forme des complexes $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ et $Pt^{II}(HS)_4^{2-}$, dans le système $H_2S/HS^-/SO_4^{2-}/S_3^-$ calculées pour $S_{tot}=1.0$ m en équilibre avec $PtS(s)$. Les points expérimentaux de solubilité proviennent des expériences m33 et m34. Seuls les points de m33/1+2 sont représentés ici pour l'expérience m33, où $S_{tot}\sim 1$ m. La rupture de pente au $pH\sim 4.5$ est due à l'apparition de soufre liquide aux $pH<4.5$.

Les constantes de réactions contrôlant la solubilité du platine obtenues lors de nos expériences m33 et m34 sont présentées dans le Tableau 5.5 ($K_{1,Pt}$ et $K_{2,Pt}$). Notre valeur de la constante de réaction $K_{1,Pt}$ de la réaction de solubilité du $PtS(s)$ en équilibre avec le complexe $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ ($\log_{10}K_{1,Pt} = -0.1 \pm 0.4$) est équivalente à celle dans l'étude de Pokrovski et al. (2021) ($\log_{10}K_{1,Pt} = -0.1 \pm 0.3$). Notre valeur de la constante d'échange de ligands $HS^- - S_3^-$ de réaction $K_{2,Pt}$ d'équilibre entre $Pt(HS)_4^{2-}$ et $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ ($\log_{10}K_{2,Pt} = 4.0 \pm 1.0$) est inférieure de > 4 ordres de grandeurs à celle reportée dans l'étude de Pokrovski et al. (2021) ($\log_{10}K_{2,Pt} = 8.7$). Cette différence est due, en effet, aux plus grandes concentrations de $Pt(HS)_4^{2-}$ mesurées dans nos expériences par rapport à celles de Gammons et Bloom (1993), qui avaient été utilisées dans l'étude de Pokrovski et al. (2021). Notre valeur de $K_{2,Pt}$ montre ainsi que la présence des deux ligands S_3^- dans le complexe permet de faire gagner un facteur de solubilité de 10,000 par rapport à $Pt(HS)_4^{2-}$ pour une concentration équivalente de HS^- et de S_3^- . Cette stabilité particulière va être explorée par dynamique moléculaire dans la section 5.1.4.

5.1.3 $PtS(s)$ vs. $PtS_2(s)$

Le questionnement sur la nature de la phase de sulfure de platine solide à l'équilibre avec le fluide n'a pas pu être véritablement tranché dans nos expériences, car la phase à l'équilibre n'y a pas été identifiée. Même si la phase de $PtS(s)$ devrait être la phase à l'équilibre d'après la caractérisation de nos solides expérimentaux effectués dans le Chapitre 2, comme la phase $PtS_2(s)$ est censée être la phase à l'équilibre dans le système $H_2S/HS^-/SO_4^{2-}/S_3^-$, il se peut que celle-ci se forme sur les grains de $PtS(s)$, et devienne la phase contrôlant la solubilité. Ainsi une modélisation en considérant $PtS_2(s)$ comme étant celle contrôlant la solubilité a été effectuée. Cette modélisation donne des résultats avec des incertitudes équivalentes à ceux avec $PtS(s)$ pour la modélisation de la solution avec le complexe $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ (Fig. 5.6 et Fig. 5.7). La réaction qui contrôle la solubilité devient alors :



En combinant cette réaction avec celle entre $PtS(s)$ et $PtS_2(s)$ on obtient :



Tableau 5.5. Logarithme des constantes de réaction de dissolution de PtS(s) pour former les complexes [Pt-HS-S₃] et [Pt-HS] (cf. Chapitre 4), et des constantes de réaction de dissolution de PdS(s) pour former les complexes [Pd-HS-S₃] et [Pd-HS] aux conditions *T-P* indiquées.

Reaction	log ₁₀ K (T,P) or log ₁₀ β (T,P)								
	This study					Available data (solubility)			Available data (FPMD)
	T, °C	P, bar	FCR	FPMD	Refitted from GB93	P21	GB93 ^a	PW94 ^a	M15
log ₁₀ K _{1,Pt} : PtS(s) + H ₂ S(aq) + 2 S ₃ ²⁻ = Pt(HS) ₂ (S ₃) ₂ ²⁻	300	500	-0.1±0.4	—	—	-0.1±0.3	—	—	—
log ₁₀ K _{2,Pt} : Pt(HS) ₄ ²⁻ + 2 S ₃ ²⁻ = Pt(HS) ₂ (S ₃) ₂ ²⁻ + 2 HS ⁻	300	500	4.0±1.0	-3.4±4.3	—	8.7	—	—	—
log ₁₀ K _{1,Pd} : PdS(s) + H ₂ S(aq) + 2 S ₃ ²⁻ = Pd(HS) ₂ (S ₃) ₂ ²⁻	300	500	-0.4±0.4	—	—	—	—	—	—
log ₁₀ K _{2,Pd} : Pd(HS) ₄ ²⁻ + 2 S ₃ ²⁻ = Pd(HS) ₂ (S ₃) ₂ ²⁻ + 2 HS ⁻	300	500	5.5±1.0	—	—	—	—	—	—
log ₁₀ β _{4,Pt} : PtS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pt(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	300	500	-18.3±0.6	-19.5±3.7	-21.0±0.5	—	-22.9±0.5	-20.5±1.6	—
log ₁₀ β _{4,Pt} : PtS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pt(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	250	500	-18.1±0.5	—	-18.6±0.5	—	-20.4±0.5	-19.0±1.6	—
log ₁₀ β _{4,Pt} : PtS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pt(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	200	500	-17.4±0.5	—	-16.7±0.7	—	-18.7±0.6	-17.8±1.6	—
log ₁₀ β _{4,Pt} : PtS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pt(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	100	500	-16.9±0.5	—	—	—	—	—	—
log ₁₀ β _{4,Pt} : PtS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pt(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	50	500	-17.4±0.5	—	—	—	—	—	—
log ₁₀ β _{4,Pd} : PdS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pd(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	300	500	-19.9±0.6	—	-20.8±0.5	—	-22.7±0.5	-21.2±1.6	-17.2
log ₁₀ β _{4,Pd} : PdS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pd(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	250	500	-19.0±0.6	—	-18.7±0.5	—	-20.8±0.5	-19.4±1.6	—
log ₁₀ β _{4,Pd} : PdS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pd(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	200	500	-18.5±0.6	—	-16.3±0.5	—	-18.2±0.5	-18.1±1.6	—
log ₁₀ β _{4,Pd} : PdS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pd(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	100	500	-17.2±0.6	—	—	—	—	—	—
log ₁₀ β _{4,Pd} : PdS(s) + 3 H ₂ S(aq) = Pd(HS) ₄ ²⁻ + 2 H ⁺	50	500	-18.0±0.6	—	—	—	—	—	—

‘—’ means non available; the PtS(s) and PdS(s) thermodynamic data are from Karzhavin (2007), and for Pd²⁺ from Tagirov et al. (2013), which were used for log₁₀β_{4,Pd} (300 °C, 500 bar) calculation from Mei et al. (2015a); uncertainties are the standard deviation (SD) ; these constants were determined from our solubility experiments and our MD simulations in this chapter, and were compared with the original and retreated data from Gammons et Bloom (1993) - GB93, and the original data from Pokrovski et al. (2021) - P21, Pan et Wood (1994) - PW94; ^a at P_{sat} pressure.

La constante de la réaction (5.2) peut être calculée avec précision en utilisant les données thermodynamiques disponibles dans le Chapitre 2 ($\log_{10}K_{(5.2),300^{\circ}\text{C},500\text{bar}} = 18.8$), on peut réécrire la réaction (5.1) en termes de PtS(s) ($K_{1,\text{Pt}}$) pour pouvoir comparer avec la réaction adoptée dans cette étude (Tableau 5.5). La valeur de $\log_{10}K'_{1,\text{Pt}}$ est de 1.3, ce qui est de 1.4 unité log plus grande que celle de $\log_{10}K_{\text{Pt},1}$ (-0.1 , Tableau 5.5). Cette analyse montre que si $\text{PtS}_2(\text{s})$ était la phase contrôlant la solubilité dans nos expériences, la stabilité déduite du complexe $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ serait légèrement plus grande que celle adoptée dans cet étude en supposant que c'est PtS(s) qui contrôle la solubilité (Tableau 5.5).

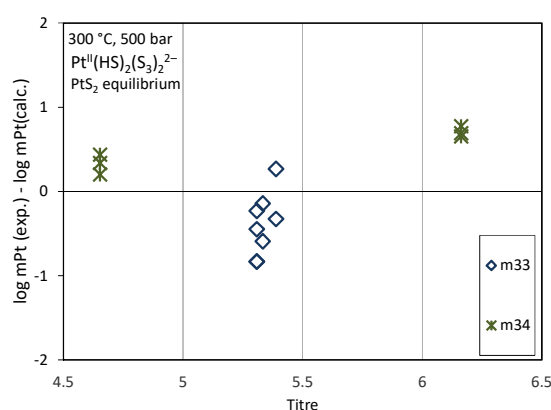


Fig. 5.6. Différence entre la solubilité de $\text{PtS}_2(\text{s})$ mesurée dans les expériences m33 et m34 en fonction du pH à $300^{\circ}\text{C}/500\text{ bar}$, et les concentrations calculées avec $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ comme complexe majoritaire en solution.

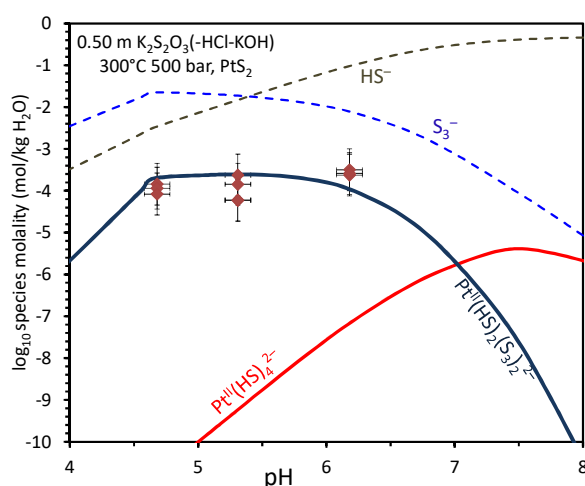


Fig. 5.7. Concentrations des espèces principales du platine en solution dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^{2-}$, calculées pour $S_{\text{tot}}=0.5\text{ m}$, en équilibre avec $\text{PtS}_2(\text{s})$. Les points expérimentaux proviennent des expériences m33 et m34. Seuls les points de m33/1+2 sont représentés ici pour l'expérience m33. La rupture de pente est due à l'apparition de soufre liquide à $\text{pH} \leq 4.5$.

5.1.4 Dynamique moléculaire *ab initio*

Problématique

Les complexes [Pt-HS-S₃] formés avec les ions radicalaires S₃⁻ sont bien plus stables d'après les résultats de solubilité que les complexes [Pt-HS], étant donné la valeur de la constante de la réaction $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{S}_3^- = \text{Pt}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-} + 2 \text{HS}^-$, $K_{2,\text{Pt}}=4.0\pm1.0$ (cf. 5.1.2). C'est l'affinité importante du S₃⁻ avec Pt^{II} qui est mise en avant dans l'étude de Pokrovski et al. (2021) pour justifier cette stabilité, en raison du remplissage électronique d⁸ du Pt^{II} et de l'électron libre du ligand S₃⁻ qui favoriserait leur liaison, ainsi qu'un gain stérique, mais cette proposition n'y a cependant pas été démontrée. Une précédente étude sur les propriétés de l'ion S₃⁻ calculées par DFT montre plutôt que cet anion ne présente pas de pouvoir de ligand plus fort que celui de l'ion HS⁻ (Tossell, 2012). Une autre étude réalisée sur les complexes [Au-HS-S₃] en solution hydrothermale a montré par des calculs de FPMD que les ligands S₃⁻ et HS⁻ avaient une affinité équivalente pour Au (Pokrovski et al., 2015). Pour ces raisons, la stabilité des complexes [Pt-HS-S₃] et l'affinité du S₃⁻ pour Pt ont été étudiées plus en détail dans cette partie, en utilisant des méthodes de FPMD, afin mieux comprendre les possibles raisons de cette grande stabilité.

Stabilité des complexes [Pt-HS-S₃]

Dans un premier temps, plusieurs modélisations de stabilité ont été effectuées par FPMD (Tableau 5.6), avec les complexes Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂²⁻, Pt^{II}(HS)₃(S₃)₂²⁻, Pt^{II}(S₃)₂⁰, Pt^{II}(H₂O)₂(S₃)₂⁰. La dynamique moléculaire donne la possibilité de déterminer si des complexes sont instables en solution si ceux-ci changent de configuration sur un temps < 5 ps. Un test de stabilité du complexe Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂²⁻ avait été réalisé en amont de ce travail par Elsa Desmaele dans la configuration #3 (Tableau 5.6). Dans cette modélisation, le complexe reste stable tout au long de la modélisation, sur une durée de 17 ps (Fig. 5.8). Pour cette étude, de nouveaux tests de stabilité ont été réalisés sur Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂²⁻ (Fig. 5.9a) et Pt^{II}(HS)₃(S₃)₂²⁻ (Fig. 5.9b) dans les configurations #1 et #2 respectives. Les complexes restent stables sur des durées >5 ps. Des tests de stabilité ont aussi été effectués pour le complexe bidentate Pt^{II}(S₃)₂⁰ (Fig. 5.9c) afin de vérifier sa potentielle stabilité. En effet, l'étude de Tossell (2012) a montré par calcul DFT statique la stabilité potentielle du complexe bidentate de Cu(S₃)₂⁻, mais la stabilité par

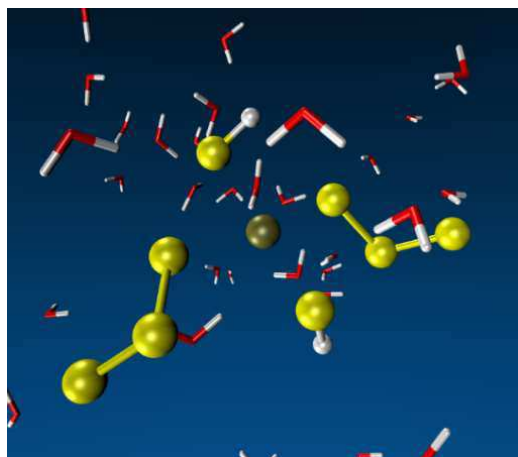


Fig. 5.8. Représentation du complexe $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ au milieu de sa boîte de modélisation de FPMD remplie de molécules d'eau (Pt-gris, S-jaune, O-rouge, H-blanc).

Tableau 5.6. Composition, température, pression et densité des différentes configurations des boîtes de modélisation FPMD des complexes $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{-HS-S}_3]$.

#	Solution composition	T, °C	P, bar	Cubic box size, a^3 a, Å	Density, g.cm^{-3}
1	1 Pt, 2 HS, 2 S_3 and 128 H_2O	300	650	17.0	0.89
2	1 Pt, 3 HS, 1 S_3 and 128 H_2O	300	500	17.0	0.86
3	1 Pt, 2 HS, 2 S_3 , 2 K and 128 H_2O	300	P_{sat}	17.3	0.80
4	1 Pt, 2 S_3 and 130 H_2O	300	500	17.0	0.86
5	1 Pt, 2 S_3 and 128 H_2O	300	500	17.0	0.86
± 10					± 0.3

FPMD de ce type de complexe n'a jamais été démontrée. Ce complexe pourrait être un bon candidat à la complexation du platine dans les fluides hydrothermaux pour $T > 300^\circ\text{C}$, étant donné sa charge neutre et sa potentielle stabilisation stérique apportée par les 4 atomes de soufres liés au Pt^{II} pour la présence de seulement deux ligands. Le complexe $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_3)_2^0$ est ainsi stable en solution sur une durée > 6 ps dans nos modélisations FPMD. Toutefois, ce complexe ne semble pas se former spontanément, car dans le cas où l'on considère le complexe $\text{Pt}(\text{S}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$ (Fig. 5.9d), où il y a déjà 2 ligands H_2O liés à Pt^{II} et où les ligands S_3^- sont initialement monodentates, le complexe va rester selon cette configuration avec les 2 ligands S_3^- monodentates. En effet, même en prenant une géométrie initiale qui favoriserait la formation de ces complexes bidentates (Fig. 5.9d), la substitution d'un ligand H_2O par un

soufre terminal d'un ligand S_3^- n'a pas lieu pendant les 6 ps que dure la modélisation. Au contraire, les soufres de bout de chaîne des ligands S_3^- ont tendance à s'écarter, sûrement pour des raisons stériques, et à se placer comme dans le complexe $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ monodentate à des distances $> 4 \text{ \AA}$ du Pt, alors que la longueur de la liaison Pt-S dans le complexe bidentate est de $2.32 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (Tableau 5.7). Les résultats indiquent que ce type de complexe est peu probable en solution, et que les complexes où S_3^- est monodentate sont privilégiés. La stabilité du complexe $Pt^{IV}(HS)_3(H_2O)(S_3)_2^-$ n'a pas été modélisée par FPMD étant donné la trop grande taille de ce complexe et donc la difficulté à converger des calculs de DFT pour chaque pas de temps. Toutes les distances à l'équilibre déterminées par les calculs FPMD sont comparées avec celles initialement calculées par DFT et celles analysées par EXAFS dans ce chapitre (Tableau 5.7). Les distances théoriques de FPMD apparaissent presque toujours légèrement plus longues (jusqu'à $0.1 \text{ \AA}$) que celles de DFT et celles mesurées par XAS, mais ce décalage est courant dans les modélisations par FPMD (e.g., Spezia et al. 2008, 2012 ; Mei et al., 2015a; Pokrovski et al., 2022 - in press).

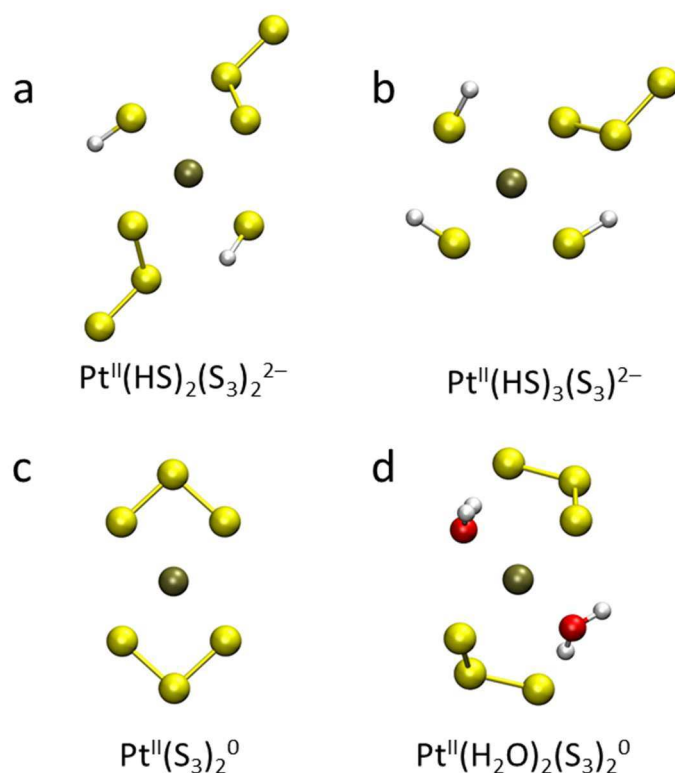


Fig. 5.9. Géométries optimisées par DFT des complexes $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ **(a)**, $Pt^{II}(HS)_3(S_3)^{2-}$ **(b)**, $Pt^{II}(S_3)_2^0$ **(c)**, et $Pt^{II}(H_2O)_2(S_3)_2^0$ **(d)** (Pt-gris, S-jaune, O-rouge, H-blanc). L'orientation des ligands S_3^- pour le complexe $Pt^{II}(H_2O)_2(S_3)_2^0$ a été choisie exprès comme structure initiale pour tenter de modéliser la substitution d'un ligand H_2O .

Tableau 5.7. Distances interatomiques à l'équilibre r_{eq} (en Å) entre platine et ligand (SSS, SH, O₂H), déterminées dans cette étude par des simulations de dynamique moléculaire (FPMD) à 300 °C, des calculs de chimie quantique en DFT, ainsi que leur comparaison avec la valeur mesurée dans cette étude par EXAFS à 300 °C. Les fonctionnelles d'échange-corrélation utilisés sont PBE pour la FPMD et PBE0 pour la DFT.

species	Pt-ligand	FPMD	DFT	EXAFS (Pt-S) ^a	
		PBE	PBE0	This study	P21
Pt(HS) ₂ (S ₃) ₂ ²⁻	Pt-SSS	2.33±0.01	2.33	2.31±0.03	2.32–2.33±0.007
	Pt-SH	2.37±0.02	2.38		
Pt(HS) ₃ (S ₃) ²⁻	Pt-SSS	2.30±0.01	2.27		
	Pt-SH (<i>trans</i> SH)	2.40±0.01	2.34		
	Pt-SH (<i>trans</i> SSS)	2.37±0.01	2.34		
Pt(S ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ ⁰	Pt-SSS	2.33±0.01	2.31		
	Pt-OH ₂	2.11±0.02	2.02		
Pt(S ₃) ₂ ⁰	Pt-SSS	2.33±0.01	2.27		
Pt(HS) ₄ ²⁻	Pt-SH	2.38±0.01	2.35		

^a no distinction could be made between Pt-SSS and Pt-SH distances from EXAFS analysis.

Intégration thermodynamique ab initio

Dans un deuxième temps, des modélisations de FPMD ont été réalisées dans le but de déterminer les énergies d'appariement de HS⁻ et S₃⁻ au Pt^{II} dans les complexes Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂²⁻ et Pt^{II}(HS)₃(S₃)²⁻. Cette méthode est équivalente à celle utilisée pour les complexes [Pt-HS] par intégration thermodynamique *ab initio* dans le Chapitre 4, en fixant la distance Pt-S et en calculant la force appliquée au système pour maintenir cette distance fixe. Il est important de noter que dans notre étude la distance Pt-S imposée lorsque l'atome S appartient à un ligand S₃⁻ correspond à la distance entre Pt et l'atome de soufre de S₃⁻ le plus proche de Pt. En effet, dans l'étude de Pokrovski et al. (2015), c'était la distance avec l'atome central de S₃⁻ qui était imposée, ce qui nécessitait l'introduction d'un terme entropique dans les calculs énergétiques. Nos calculs ont été effectués avec les configurations #1 et #2 du Tableau 5.6. Pour les modélisations effectuées avec la configuration #2, ce sont les ligands S₃⁻ et HS⁻ placés en position *trans* l'un par rapport à l'autre qui ont été extraits du complexe Pt(HS)₃(S₃)²⁻ pendant les réactions de dissociation avec ce complexe. Les résultats sont présentés dans la Fig. 5.10 et dans le Tableau 5.8. La modélisation pour la réaction Pt(HS)₂(S₃)⁻ + S₃⁻ = Pt(HS)₂(S₃)₂²⁻ a été arrêtée à 4.25 Å car cette modélisation avait particulièrement du mal à converger en raison de la présence des deux ligands S₃⁻. Cependant, comme aux distances de

3.75 et 4.25 Å la force était déjà à une valeur très proche de 0, la prolongation de la modélisation à des longueurs plus grandes ne présente pas d'impact notable sur la valeur finale de l'énergie calculée. Les deux autres modélisations s'arrêtent à une distance ~ 5 Å, avec la force qui présente déjà des valeurs presque nulles à partir de 4 Å. Pour les 3 modélisations la valeur de la force a été définie à 0 pour la distance de Pt-S égale à r_{eq} (Tableau 5.7).

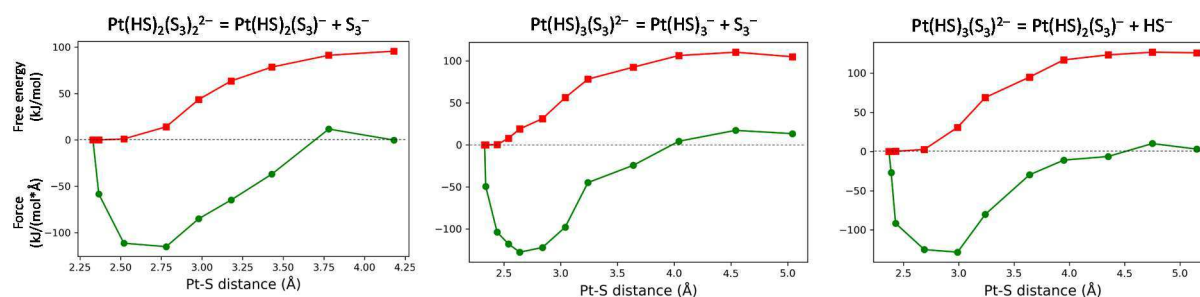


Fig. 5.10. Données de force contrainte moyenne (cercles verts) et d'énergie libre (carrés rouges) pour les réactions de dissociation des complexes $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ et $Pt^{II}(HS)_3(S_3)^{2-}$ à 300 °C et 500 bar.

Comme l'ion S_3^- est plus gros que l'ion HS^- , les modélisations avec les complexes $[Pt-HS-S_3]$ sont plus consommatrices en temps de calcul que celles avec les complexes $[Pt-HS]$ (cf. Chapitre 4), étant donné que chaque pas de temps pour les complexes de type $[Pt-S_3]$ va demander environ 2 fois plus de temps de calcul. L'échantillonnage spatial est donc réduit et les modélisations sont arrêtées < 5 Å. Les durées de chaque modélisation sont entre 5000 et 7000 pas de temps (2.5–3.5 ps), sans prendre en compte les 700 premiers pas qui permettent au système de s'équilibrer avec la contrainte de distance imposée. Pour une modélisation à une distance Pt-S fixe, l'incertitude sur la valeur de la force est déterminée afin d'en déduire l'incertitude sur la valeur de l'énergie libre (cf. Annexe X). Les incertitudes sur la détermination de l'énergie $\Delta_r A$ sont de l'ordre de ± 11 – 12 kJ.mol $^{-1}$, ce qui aboutit finalement à des incertitudes sur les constantes de réaction de l'ordre de ± 1.0 – 1.2 log $_{10}K$. Il est important de préciser qu'uniquement les travaux récents de Mei et al. (2018, 2020) prennent en considération les incertitudes provenant des forces moyennes, alors qu'elles n'étaient pas considérées dans leur précédentes études (Mei et al., 2013; 2015a, 2015b, 2016), où les incertitudes des constantes de réaction étaient donc sous-estimées de $\sim \pm 0.8$ log $_{10}K$.

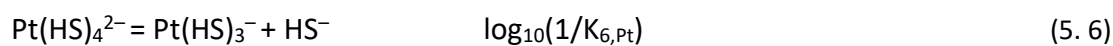
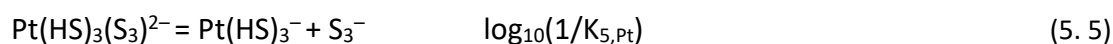
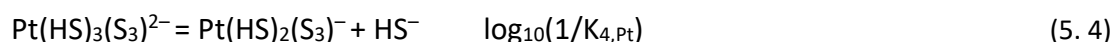
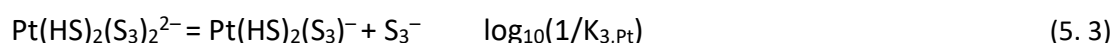
Tableau 5.8. Constantes de formation $\log_{10}K_x$ calculées à partir de l'énergie libre déterminée à 300 °C et 500 bar lors de simulations FPMD. $\Delta_r A$ correspond à l'énergie intégrée, avec sa contribution $\log_{10}K_{\text{force}}$. La constante k correspond à la constante de "ressort" de la liaison Pt-S, avec sa contribution $\log_{10}K_{\text{spring}}$.

x		$\Delta_r A$, kJ.mol ⁻¹	$\log_{10}K_{\text{force}}$	$k \times 10^{-3}$, kJ.Å ⁻²	$\log_{10}K_{\text{spring}}$	$\log_{10}K_{x,\text{Pt}}^a$
3	$\text{Pt}(\text{HS})_2(\text{S}_3)^- + \text{S}_3^- = \text{Pt}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$	-96±12	7.9±1.1	5.8±0.5	-2.5±0.1	5.4±1.2
4	$\text{Pt}(\text{HS})_2(\text{S}_3)^- + \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})_3(\text{S}_3)^{2-}$	-126±11	10.7±0.9	1.3±0.5	-2.2±0.1	8.4±1.0
5	$\text{Pt}(\text{HS})_3^- + \text{S}_3^- = \text{Pt}(\text{HS})_3(\text{S}_3)^{2-}$	-105±11	8.7±1.0	4.9±0.5	-2.5±0.1	6.2±1.1
6	$\text{Pt}(\text{HS})_3^- + \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$	-104±10	8.6±0.9	0.7±0.2	-2.1±0.1	6.6±1.0

Les données pour $K_{6,\text{Pt}}$ proviennent du Chapitre 4.

^a $\log_{10}K_{x,\text{Pt}} = \log_{10}K_{\text{spring}} + \log_{10}K_{\text{force}}$

L'ensemble des réactions modélisées par FPMD est le suivant :



Les constantes d'équilibre $\log_{10}K_{x,\text{Pt}}$ ($3 \leq x \leq 5$) ont été calculées dans ce chapitre à partir des résultats de FPMD (Tableau 5.8), et la constante $\log_{10}K_{6,\text{Pt}}$ a été déterminée dans le Chapitre 4 (sous le nom $\log_{10}K_4$). Ces calculs successifs permettent de remonter à la constante d'équilibre $\log_{10}K_{2,\text{Pt,FPMD}}$ (-3.4 ± 4.3) entre le ligand majoritaire $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ et le complexe majoritaire $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$:



$$\log_{10}K_{2,\text{Pt}} = \log_{10}K_{3,\text{Pt}} - \log_{10}K_{4,\text{Pt}} + \log_{10}K_{5,\text{Pt}} - \log_{10}K_{6,\text{Pt}}$$

La valeur obtenue admet une différence de plus de 7 ordres de grandeur par rapport à la valeur déterminée expérimentalement (4.0 ± 1.0). Même si les incertitudes sont grandes, la valeur expérimentale n'est donc pas incluse dans la limite des incertitudes, contrairement à la valeur de 0 qui correspond à une affinité équivalente entre HS^- et S_3^- pour Pt^{II} . De plus, les valeurs des constantes de réaction $\log_{10}K_{4,\text{Pt}}$ (8.4 ± 1.0) et $\log_{10}K_{5,\text{Pt}}$ (6.2 ± 1.1), où un ligand HS^- et un ligand S_3^- sont extraits respectivement de la première couche de coordination du

complexe $\text{Pt}(\text{HS})_3(\text{S}_3)^{2-}$, sont similaires dans la limite des incertitudes, comme les valeurs des constantes de réaction $\log_{10}K_{5,\text{Pt}}$ (6.2 ± 1.1) et $\log_{10}K_{6,\text{Pt}}$ (6.6 ± 1.0 , cf. Chapitre 4), qui correspondent respectivement à l'appariement d'un ligand HS^- et S_3^- au complexe $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$. L'ensemble de ces valeurs calculées par FPMD tend donc plutôt à montrer que HS^- et S_3^- possèdent des énergies d'appariement similaires avec Pt^{II} . Ce résultat de FPMD n'explique pas l'origine de la stabilité plus élevée observée dans nos expériences de solubilité pour les complexes $[\text{Pt-HS-S}_3]$ par rapport aux complexes $[\text{Pt-HS}]$.

Liaisons hydrogène intramoléculaires

L'affinité comparable des ligands HS^- et S_3^- pour Pt^{II} prédite par nos calculs FPMD ne permet donc pas d'expliquer la valeur expérimentale élevée de la constante de la réaction $\log_{10}K_{2,\text{Pt}}$ (4.0 ± 1.0). Si le gain de stabilité de ce type de complexe ne s'explique pas par un gain énergétique dans l'interaction entre le métal et les ligands, celle-ci pourrait venir d'interactions ligand-ligand, avec, par exemple, la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires (e.g., Parra et al., 2001; Lambie et al., 2003; Mo et al., 2017; Bhadra et al., 2018). En effet, la longueur importante de la chaîne S_3^- ainsi que les doublets non-liants sur les atomes de soufre permettent de former des liaisons hydrogène intramoléculaires $\text{SH} \cdots \text{S}$: i) entre le H du HS^- et le S_γ de bout de chaîne du S_3^- (Fig. 5.11a) ; ii) entre le H du HS^- et le S_β de milieu de chaîne du S_3^- (Fig. 5.11b). L'existence des liaisons hydrogène du type $\text{SH} \cdots \text{S}$ a déjà été démontrée dans la littérature, comme dans des solvants thiols par exemple (R-SH ; Mukherjee et al., 1970; Pogorelyi, 1977). Des calculs de DFT ont aussi été menés par Del Bene (1990) pour une liaison $\text{SH} \cdots \text{S}$ entre le H d'une molécule de H_2S et le S d'un ligand HS^- , et ses résultats donnent une distance S-H de 3.5 Å, et un angle quasi-linéaire ($\widehat{\text{SHS}} \sim 180^\circ$; Del Bene, 1990). Même si ces calculs de DFT ne prennent pas en compte la température élevée de nos expériences, celle-ci ne paraît pas avoir d'impact sur les distances et la géométrie des liaisons hydrogène (Muthachikavil et al., 2021).

Le cas de figure correspondant à la formation d'une liaison $\text{S}_\gamma\text{-H}$ aurait *a priori* tendance à être privilégiée, en considérant la charge formelle négative de ce soufre (Tossell, 2012), alors que le H du ligand HS^- possède une charge formelle positive. Le soufre S_β du S_3^- ne possède pas de charge formelle négative d'après l'étude de Tossell (2012), mais ce soufre possède deux doublets non liants qui peuvent tout de même lui permettre de se lier avec l'hydrogène.

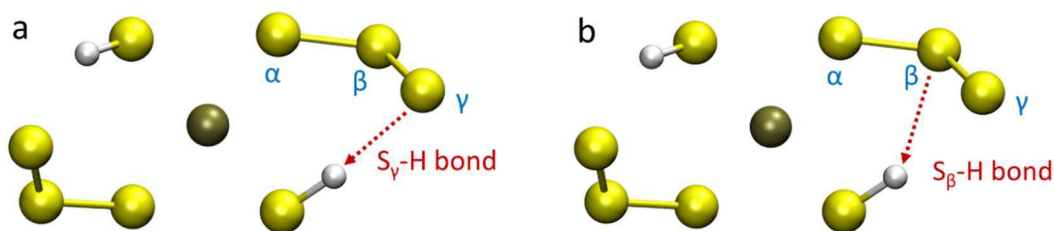


Fig. 5.11. Géométries optimisées par DFT du complexe $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$, avec les orientations des ligands HS^- et S_3^- telles qu'ils peuvent former des liaisons hydrogènes intramoléculaires stabilisatrices au sein de ce complexe : liaison $\text{S}_\gamma\text{-H}$ **(a)** et liaison $\text{S}_\beta\text{-H}$ **(b)**. Les distances S-H des liaisons $\text{SH}\cdots\text{S}$ représentées ici sont de $\sim 2.6 \text{ \AA}$ (Pt-gris, S-jaune, O-rouge, H-blanc).

Pour vérifier si ce type de liaison peut exister dans nos complexes $[\text{Pt-HS-S}_3]$, l'évolution des distances entre les H des 2 ligands HS^- avec les soufres en bout de chaîne des 2 ligands S_3^- ainsi que les valeurs des angles $\widehat{\text{SHS}}$ ont été examinées durant la modélisation de la configuration #3 (Tableau 5.6), avec $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ qui a été laissé libre d'évoluer pendant 17.5 ps (35,000 pas de temps de 0.5 fs). Nous avons ainsi pu observer la formation de deux liaisons hydrogène, avec une liaison $\text{S}_\beta\text{-H}$ pendant ~ 5 ps, et une liaison $\text{S}_\gamma\text{-H}$ pendant ~ 3 ps. La liaison $\text{S}_\gamma\text{-H}$ se forme simultanément à la liaison $\text{S}_\beta\text{-H}$ en impliquant le même H et le même S_3^- (Fig. 5.12), ce qui traduirait la présence d'une liaison hydrogène à 3 centres (e.g., Parra et al., 2001). La distance S-H reste pour ces deux liaisons entre 2 et 4 $\text{\AA}$, les angles $\widehat{\text{SHS}}$ montrent des valeurs importantes : $\widehat{\text{S}_\gamma\text{HS}} > 100^\circ$ et $\widehat{\text{S}_\beta\text{HS}} \sim 130^\circ$ (Fig. 5.13a,b). Les angles dièdres $\overrightarrow{\text{PtH}} \cdot \overrightarrow{\text{S}_\beta\text{S}_\alpha}$ et $\overrightarrow{\text{S}_\beta\text{S}_\alpha} \cdot \overrightarrow{\text{SH}}$ ont une valeur moyenne proche de 0° pendant la formation de la liaison hydrogène $\text{S}_\beta\text{-H}$, ce qui montre la coplanarité des atomes et la formation d'un cycle plan $\text{Pt-S}_{\text{HS}}\text{-H-S}_\beta\text{-S}_\alpha\text{-Pt}$ (Fig. 5.13c). La valeur de l'angle $\widehat{\text{S}_\beta\text{HS}}$ est particulièrement stable pendant la formation de $\text{S}_\beta\text{-H}$, et la valeur de 130° est peu éloignée de celle de l'angle d'un pentagone (108°). L'angle dièdre entre $\overrightarrow{\text{PtS}_\alpha}$ et $\overrightarrow{\text{S}_\beta\text{S}_\gamma}$ oscille autour de la valeur $50 \pm 20^\circ$, lorsque les deux liaisons $\text{S}_\beta\text{-H}$ et $\text{S}_\gamma\text{-H}$ sont en place, ce qui montre une position optimale du soufre S_γ par rapport au cycle plan, et l'absence d'un cycle plan à 6 atomes. La durée des liaisons hydrogènes observées est comparable avec la durée typique d'une liaison hydrogène (3–6 ps ; e.g., Voloshin et Naberukhin, 2009; Antipova et Petrenko, 2013).

L'ensemble de ces considérations géométriques tend donc à montrer une stabilisation particulière correspondant à la présence d'un cycle plan à 5 atomes. Cette stabilisation pourrait venir d'une délocalisation de l'électron célibataire de l'ion radicalaire S_3^- sur l'ensemble du cycle, comme cela peut être observé dans le cas de molécules radicalaire cyclique (MacCorquodale et Walton, 1988 ; Atherton et al., 1994 ; Brückner et al., 2015). Une interaction favorisée pourrait aussi avoir lieu au niveau des orbitales moléculaires de ces atomes dans cette configuration géométrique. La formule privilégiée du complexe $Pt(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ apparaît en tout cas cohérente avec ces observations, car cette formule du complexe permet de former des liaisons $SH\cdots S$ intramoléculaires entre chacun de ses 2 ligands S_3^- et HS^- en position *cis* l'un par rapport à l'autre, en comparaison par exemple du complexe $Pt(HS)_3(S_3)^{2-}$ où la présence de seulement un ligand S_3^- limite la probabilité de formation de ce type de liaison.

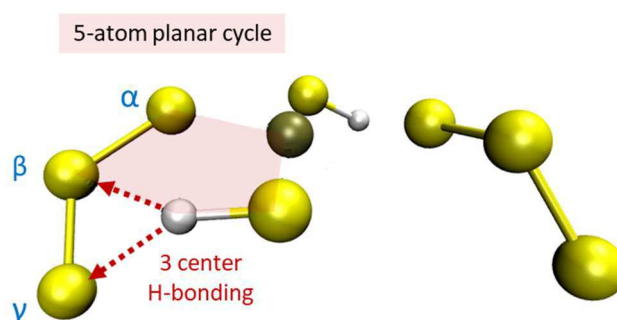


Fig. 5.12. La présence simultanée d'une liaison hydrogène à 3 centres avec la présence d'un cycle à 5 atomes apparaît comme une configuration particulièrement stabilisante pour le complexe $Pt(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ dans une solution aqueuse à 300 °C et 500 bar.

L'énergie stabilisatrice qui serait apportée par ce type de liaison intramoléculaire n'avait pas pu être prise en compte avec la méthode d'intégration thermodynamique, car les calculs de forces se font sur des temps trop courts (< 4 ps) pour permettre la formation de ce type de liaison, sachant que la géométrie de départ est comparable à celle présentée sur la Fig. 5.9a, qui ne permet pas de former ce type de liaison sur ce laps de temps. Si l'on s'intéresse au gain d'énergie apporté par la présence de liaisons $SH\cdots S$, la valeur de 54 kJ.mol^{-1} a été proposée dans le travail de Del Bene (1990). Néanmoins, dans son cas

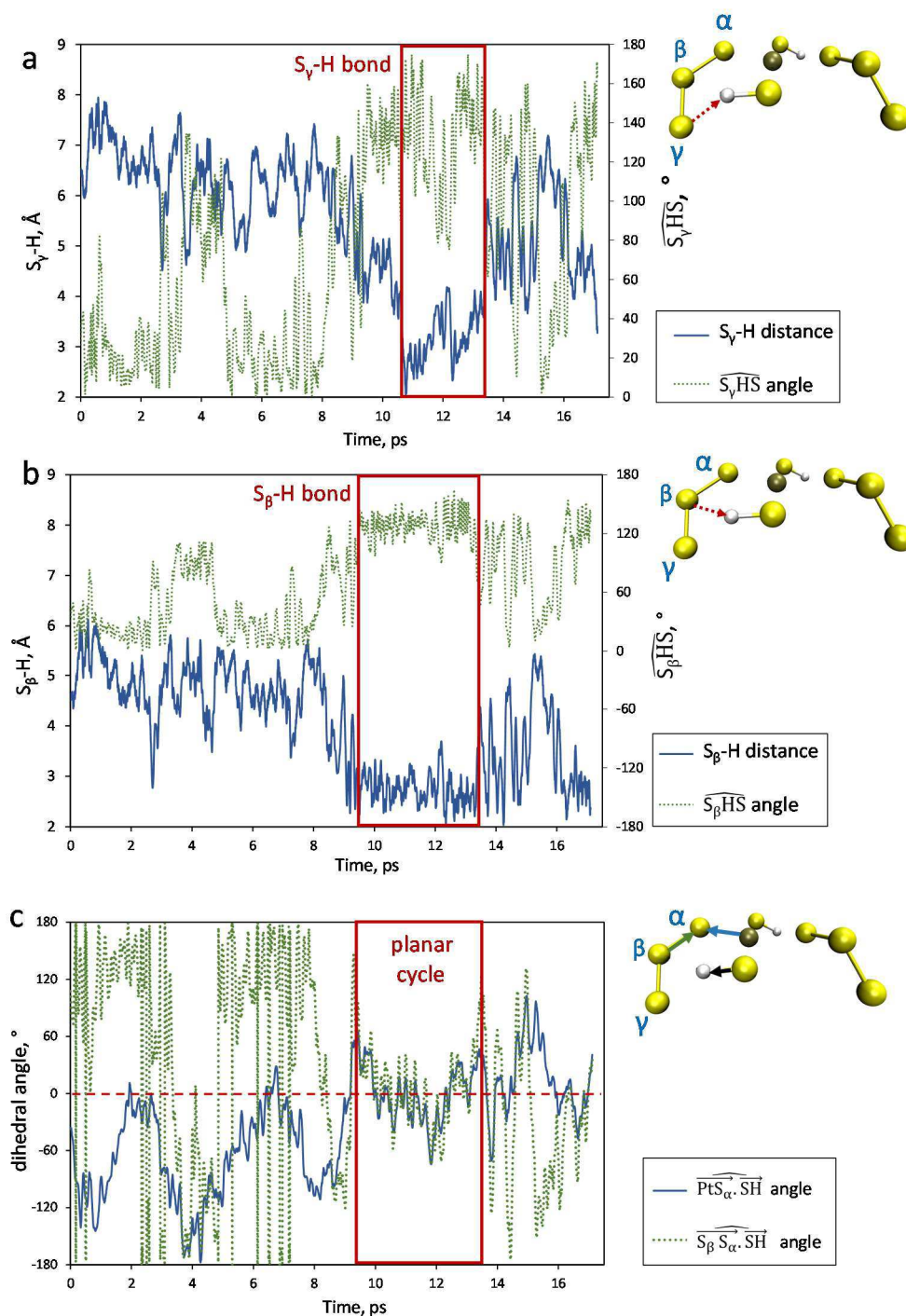


Fig. 5.13. Distance $S_\gamma\text{-H}$ et angle $\widehat{S_\gamma\text{HS}}$ **(a)**, distance $S_\beta\text{-H}$ et angle $\widehat{S_\beta\text{HS}}$ **(b)**, et angles dièdre $\widehat{S_\beta S_\alpha \cdots \text{SH}}$ et $\widehat{\text{PtS}_\alpha \cdots \text{SH}}$ dans le complexe $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ à 300 °C et P_{sat} au cours d’une modélisation FPMD (17.5 ps). Les distances $S_\gamma\text{-H}$ et $S_\beta\text{-H}$ entre 2 et 4 Å représentent une distance caractéristique d’une liaison $\text{SH}\cdots\text{S}$. Les valeurs des angles $\widehat{S_\gamma\text{HS}}$ et $\widehat{S_\beta\text{HS}}$ admettent des valeurs suffisamment grandes pour présenter une géométrie favorable à la formation de liaisons hydrogène. Les angles dièdres $\widehat{S_\beta S_\alpha \cdots \text{SH}}$ et $\widehat{\text{PtS}_\alpha \cdots \text{SH}}$ présentent tous les deux une valeur proche de 0° particulièrement stable simultanément à la formation de la liaison $S_\beta\text{-H}$, démontrant la présence d’un cycle plan à 5 atomes.

d'étude le soufre possède une charge formelle de -1 , alors que la charge formelle du S_γ de S_3^- est plus faible (-0.5 , Tossell, 2012). Dans le cas d'une liaison hydrogène $SH\cdots S$ dans une solution composée de thiols ($R-SH$), la valeur est plutôt de l'ordre de 5 kJ.mol^{-1} (Pogorelyi, 1977). Dans notre cas on peut donc considérer que l'énergie d'une liaison $SH\cdots S$ posséderait une valeur intermédiaire, autour de 20 kJ.mol^{-1} . Si l'on compare cette valeur à celles des énergies $\Delta_r A$ calculées dans nos modélisations (Tableau 5.8), une augmentation d'énergie de 20 kJ.mol^{-1} aux valeurs de $\Delta_r A$ augmenterait la constante de réaction d'environ 2 ordres de grandeur. Si l'on considère la formation de 2 liaisons hydrogène au sein du complexe $Pt(HS)_2(S_3)_2^{2-}$, ce résultat semblerait cohérent avec la valeur de la constante de réaction d'échange :

$\log_{10} K_{2,Pt} = 2 + 2 = 4$. Néanmoins, aucune étude énergétique précise n'a encore été effectuée à ce sujet. La formation de ces liaisons intramoléculaire pourrait casser aussi des liaisons intermoléculaires stabilisatrices avec les molécules d'eau environnantes. Ce type de liaison n'apparaît aussi ici que sur un duo $HS^-S_3^-$ pendant uniquement $1/3$ du temps, ce gain énergétique pourrait donc être plus faible. De plus, le gain énergétique qui proviendrait de la formation du cycle à 5 atomes est difficile à quantifier. Un calcul rigoureux de cette énergie par la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio* paraît donc nécessaire pour conclure sur la stabilisation de $Pt(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ grâce à ces liaisons hydrogène intramoléculaires.

Perspectives : Pour étudier plus en détail la présence de ces liaisons $SH\cdots S$ dans le complexe $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$, un test préliminaire a été effectué où les distances $S_\gamma-H$ ont été fixées à 2.0, 3.0, 3.0, 4.0 et 5.0 Å. Le but était de mesurer une potentielle stabilisation du système, et donc une force plus faible, lorsque la liaison $S_\gamma-H$ se trouvait entre 2 et 4 Å. Néanmoins, la variation de la force moyenne calculée au cours des 5 modélisations effectuées sur $\sim 1.5 \text{ ps}$ est trop importante ($\sim 50 \text{ kJ/mol}\cdot\text{\AA}$), et la liaison hydrogène $S_\beta-H$ ne se forme pas sur cette durée, ce qui rend difficile de conclure aussi sur le gain énergétique venant de cette liaison hydrogène. Une prochaine étude portant cette fois sur la liaison $S_\beta-H$ avec le même protocole pourrait présenter de meilleurs résultats, car lorsque la distance $S_\beta-H$ est fixée l'orientation de HS^- par rapport à S_3^- est plus contrainte. De plus, comme cette liaison se forme avant la liaison $S_\gamma-H$ au cours de notre modélisation, cela peut montrer son rôle de précurseur nécessaire à la formation de $S_\gamma-H$.

5.2 Impact des ions radicalaires sur le transport du palladium par les fluides hydrothermaux.

Dans toutes les expériences en réacteur à cellule flexible où la solubilité du platine a été étudiée, la solubilité du palladium l'a été également, avec la présence de la phase solide PdS(s) en contact avec la phase fluide réactionnel. Les données de solubilité acquises dans les expériences m33, m34 et m35, permettent donc, de la même façon que pour le platine, de déterminer les constantes de formation des complexes [Pd-HS] et [Pd-HS-S₃] en équilibre avec PdS(s). Ces derniers n'ont, jusqu'à présent, jamais été mis en évidence.

5.2.1 Complexes [Pd-HS]

Les résultats de solubilité du solide PdS(s) obtenues dans l'expérience m35 sont reportés dans les Tableaux 5.9 et 5.11 et sur la Fig. 5.14. Les concentrations du palladium obtenues sont en moyenne 1 ordre de grandeur inférieures à celles du platine en solution, entre 0.05×10^{-6} et 2.7×10^{-6} m. Dans certains prélèvements, les concentrations du palladium ont été inférieures à la limite de quantification par l'ICP-MS. Dans ce cas, les concentrations sont alors adoptées comme étant égales à cette limite pour nos modélisations thermodynamiques. La même logique a été appliquée aux concentrations inférieures à la limite de détection, dont les concentrations ont été adoptées comme étant égales à cette limite de détection. Nos prévisions thermodynamiques donnent ainsi la limite haute de la solubilité de Pd. Les valeurs de pression sont prises comme étant égales à 500 bar pour nos modélisations, étant donné la faible influence de ce paramètre sur la solubilité du palladium, de la même façon que pour le platine. Les données de solubilité de m35 ne permettent pas de connaître à première vue la spéciation du palladium en solution en fonction du pH entre les complexes Pd(HS)₂⁰, Pd(HS)₃⁻ ou Pd(HS)₄²⁻. Néanmoins, comme le palladium possède une configuration électronique similaire à celle du platine, avec une couche électronique pour Pd^{II} de type d⁸, il semble probable que le complexe majoritaire en solution soit de formule Pd(HS)₄²⁻. L'ensemble des résultats expérimentaux comparés à la modélisation de la solubilité de PdS(s) avec ce complexe sont présentés sur la Fig. 5.15. Les écarts sont inférieurs à 1 ordre de grandeur pour presque toutes les valeurs. Il faut noter que les valeurs avec le plus d'écarts sont celles pour lesquelles les prélèvements ont été faits le plus rapidement après un changement de température ou une injection, laissant moins le temps à la solution de s'équilibrer.

Tableau 5.9. Concentration de palladium et composition du fluide dans le système H₂O-NaHS-PdS-Au-FeS-FeS₂ aux conditions *T-P* indiquées pendant les différentes étapes de l'expérience m35 en réacteur à cellule flexible.

Run/step	T, °C	P, bar	NaHS, m	H ₂ S _(aq) , m	HCl, m	NaOH, m	H ₂ O ₂ , m	pH ^a	log ₁₀ fO ₂ ^a	m _{Pd, mean} (×10 ⁶), m	log ₁₀ β _{4,Pd}	N _{exp}	Injected aqueous solution
m35/1	56	320±5	1.04	0.12		–	–	7.8	-78	2.7	-18.3	1	–
m35/10	50	260±10	0.51	0.07	0.48	–	–	5.3	-80	0.11	-18.2	3	–
m35/11	50	440±5	0.51	0.07	0.48	–	–	5.3	-80	0.05	-17.9	2	–
m35/12 ^{b,d}	50	90±10	0.51	0.07	0.48	–	–	5.4	-80	0.34 ^{b,d}	– ^b	2	–
m35/13	50	250±5	0.44	0.06	0.41	0.04	–	5.8	-80	0.19	-17.8	2	NaOH
m35/14 ^d	50	260±5	0.15 ^c	0.05	0.35	0.03	0.29	6.4	-65	1.4	-16.2 ^d	2	H ₂ O ₂
m35/9	100	250±5	0.51	0.07	0.48	–	–	5.0	-67	0.06	-17.2	3	–
m35/2	200	470±40	1.04	0.12		–	–	7.1	-49	0.55	-18.5	2	–
m35/8	200	300±50	0.51	0.07	0.48	–	–	5.0	-50	0.05	-17.2	2	H ₂ O
m35/3	250	510±70	1.04	0.12		–	–	7.3	-42	0.36	-19.3	4	–
m35/7	250	400±100	0.67	0.09	0.62	–	–	5.3	-43	0.20	-18.0	5	H ₂ O
m35/4	300	470±50	1.04	0.12		–	–	7.5	-36	0.49	-19.9	3	–
m35/5	300	450±30	1.01	0.11	0.29	–	–	6.8	-37	0.29	-20.3	2	HCl
m35/6	300	490±40	0.81	0.10	0.71	–	–	5.7	-38	0.11	-19.3	3	HCl
Error	±1		±10%	±10%	±5%	±5%	±5%	±0.1	±1	±10%	±0.5		

m denotes the number of moles of each solute per kg of water (mol/kg H₂O); N_{exp} corresponds to the number of samples for m_{Pd, mean} calculation; the x number in m35/x (1≤x≤14) represents the chronological order of the corresponding step. See Tableau 5.10 for more analytical details; P is reported as the mean value with 1 standard deviation accounting for pressure variations during a given step.

^a pH and fO₂ are calculated from composition of the experiment at different step with HCh software.

^b samples are likely not representative because of a potential leak at this stage; they were ignored in further interpretation.

^c injection of H₂O₂ oxidizing solution makes some sulfur (0.18 mol) precipitate in the system.

^d not considered in thermodynamic modelling.

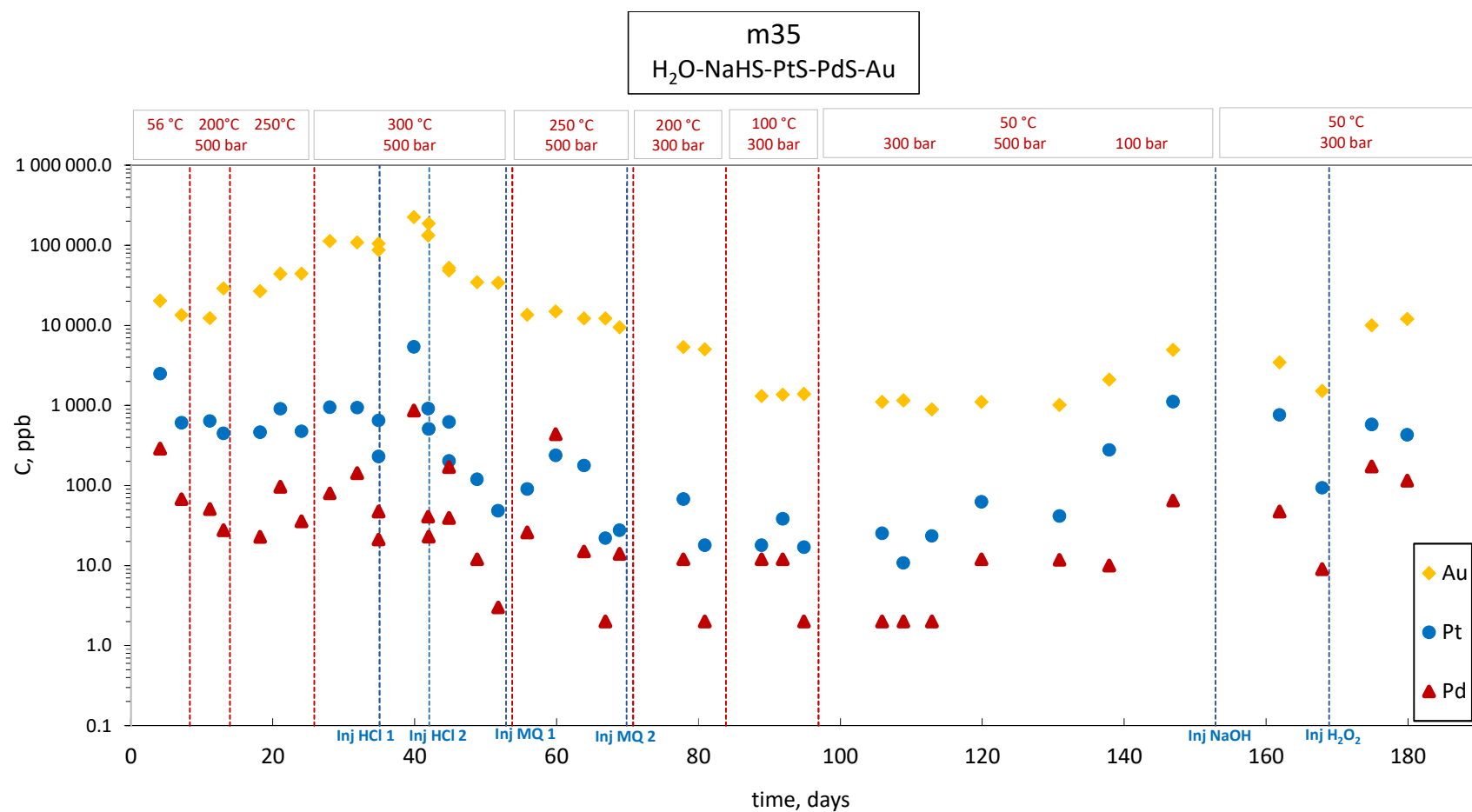


Fig. 5.14. Concentrations dissoutes des métaux Pt, Pd et Au dans le fluide de l'expérience m35 en fonction du temps. Les phases solides à l'équilibre sont PtS(s), PdS(s) et Au(s). Les différentes injections sont indiquées par des traits pointillés verticaux bleus. Les différents changements de température sont indiqués par des traits pointillés verticaux rouges. La solution est dans un système H₂S/HS⁻ jusqu'à la dernière injection de H₂O₂ au bout de 170 jours. Les points expérimentaux de concentration de Pt et Pd qui présentent des valeurs inférieures à la limite de détection (LDD) ont été représentés aux concentrations de cette limite.

Tableau 5.10. Composition du fluide mesurée dans le système H₂O-NaHS-PdS-Au-FeS-FeS₂ aux conditions *T-P* indiquées (expérience m35) en utilisant un réacteur à cellule flexible en or. La solution aqueuse initiale est composée de 171 g d'une solution aqueuse de NaHS (0.96 mol/kg soln) + H₂S(aq) (0.1 mol/kg soln).

Duration from each injection, days	T °C	P bar	Pd ppm	Au ppm	S _{tot} mol/kg soln	Na mol/kg soln	Cl mol/kg soln	S _{red} (with I ₂) mol/kg soln	S _{red} (with ZnAc) mol/kg soln	S _{red} (mean) mol/kg soln	SO ₄ ²⁻ mol/kg soln
#m35/1											
4	56	320	0.288	20.3	— ^d	1.12	0.00	1.03	0.94	0.99	<0.01
#m35/2											
7 ^e	200	498	0.068	13.5	0.94	0.91	0.00	0.97	0.99	0.98	<0.01
11 ^e	200	432	0.051	12.4	0.99	0.93	0.00	0.95	1.03	0.99	<0.01
#m35/3											
13 ^e	250	503	0.028	29.0	1.00	0.93	0.00	0.96	0.93	0.95	<0.01
18 ^e	250	442	0.023	26.9	1.01	0.93	0.00	0.89	-	0.89	<0.01
21	250	421	0.096	44.3	1.14	1.12	0.00	0.89	-	0.89	<0.01
24	250	483	0.036	44.4	1.13	1.11	0.00	0.93	0.94	0.94	<0.01
#m35/4											
28	300	523	0.080	113	1.11	1.06	0.00	0.92	0.95	0.93	<0.01
32	300	464	0.143	109	1.10	1.01	0.00	0.90	0.95	0.93	<0.01
35	300	425	0.047	106	1.10	0.87	0.00	0.98	0.94	0.96	<0.01
35 ^e	300	414	0.021	87.7	0.96	0.90	0.01	0.98	0.94	0.96	<0.01
#m35/5, Injection HCl (10.1 g; 3.2 mol/kg soln)											
5	300	478	0.862	226	1.18	1.03	0.27	0.84	0.87	0.85	<0.01
7	300	416	0.041	133	1.21	1.11	0.28	0.83	0.84	0.84	<0.01
7	300	462	<0.023 ^a	188	1.09	1.00	0.25	0.80	0.87	0.83	<0.01
#m35/6, Injection HCl (21.5 g; 2.9 mol/kg soln)											
3	300	524	0.171	52.5	— ^d	0.84	— ^d	0.71	0.68	0.69	<0.01
3	300	499	0.039	48.5	— ^d	0.85	— ^d	0.71	0.68	0.69	<0.01
7	300	477	<0.012 ^a	34.6	— ^d	0.84	— ^d	0.74	0.72	0.73	<0.01
10	300	434	<0.003	34.0	— ^d	— ^d	— ^d	0.74	0.69	0.72	<0.01
#m35/7, Injection H ₂ O (14.5 g)											
3	250	502	<0.026	13.6	— ^d	— ^d	— ^d	0.64	0.60	0.62	<0.01
7	250	443	0.437	15.0	0.68	0.66	0.65	0.62	0.53	0.58	<0.01

11	250	383	<0.015 ^a	12.2	0.67	0.68	0.64	0.67	0.58	0.62	<0.01
14	250	303	<0.002	12.3	0.71	0.71	0.69	0.61	0.67	0.64	<0.01
16	250	467	<0.014 ^a	9.5	0.67	0.75	0.69	0.59	0.60	0.60	<0.01
#m35/8, Injection H ₂ O (24.1 g)											
8	200	345	<0.012 ^a	5.4	0.56	0.55	0.52	0.50	0.48	0.49	<0.01
11	200	269	<0.002	5.0	0.56	0.59	0.55	0.51	0.49	0.50	<0.01
#m35/9											
19	100	249	<0.012 ^a	<4 ^a	0.55	0.58	0.54	0.50	0.48	0.49	<0.01
22	100	245	<0.012 ^a	<4 ^a	0.53	0.53	0.50	— ^d	0.47	0.47	<0.01
25	100	251	<0.002	<4 ^a	0.54	0.57	0.51	— ^d	0.49	0.49	<0.01
#m35/10											
36	50	255	<0.002	<4 ^a	0.54	0.56	0.51	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01
39	50	269	<0.002	<4 ^a	0.52	0.54	0.49	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01
43	50	267	<0.002	<4 ^a	0.54	0.56	0.52	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01
#m35/11											
50	50	441	<0.002	<4 ^a	0.54	0.56	0.52	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01
61	50	444	0.012	<4 ^a	0.53	0.56	0.52	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01
#m35/12											
68 ^c	50	92	<0.010 ^a	2.10	0.47	0.49	0.44	— ^d	— ^d	0.47 ^b	<0.01
77 ^c	50	83	0.065	5.0	0.50	0.55	0.49	— ^d	0.47	0.47	<0.01
#m35/13, Injection NaOH (15.0 g; 0.5 mol/kg soln)											
9	50	262	0.047	3.46	0.42	0.55	0.40	— ^d	0.37	0.37	<0.01
15	50	248	<0.009 ^a	1.52	0.39	0.49	0.37	0.42	0.41	0.41	<0.01
#m35/13, Injection H ₂ O ₂ (13.5 g; 1.7 mol/kg soln)											
6	50	255	0.173	10.0	0.15	0.45	0.33		0.13	0.13	<0.01
11	50	266	0.115	12.1	0.16	0.47	0.35	0.15	0.14	0.14	<0.01
Error	±2	±10%	±10%	±10%	±10%	±5%	±5%	±10%	±10%	±10%	

Samples were diluted between 700 and 3,800 times depending on their S concentration before being analyzed by ICP-MS, to avoid sulfur concentration >5 ppm.

^a values under the limit of quantification (LoQ) but above the limit of detection (LoD) >0.002 ppm.

^b not measured but assumed to be equal to 0.47 mol/kg soln regarding values at 22, 25 and 77 days, as there was no injection meanwhile.

^c samples probably not representative because of a potential leak at this stage.

^d '—' means not measured.

^e samples for metal analysis were extracted from the reactor with a gas-tight syringe, and not with a titanium vial as for all other samples.

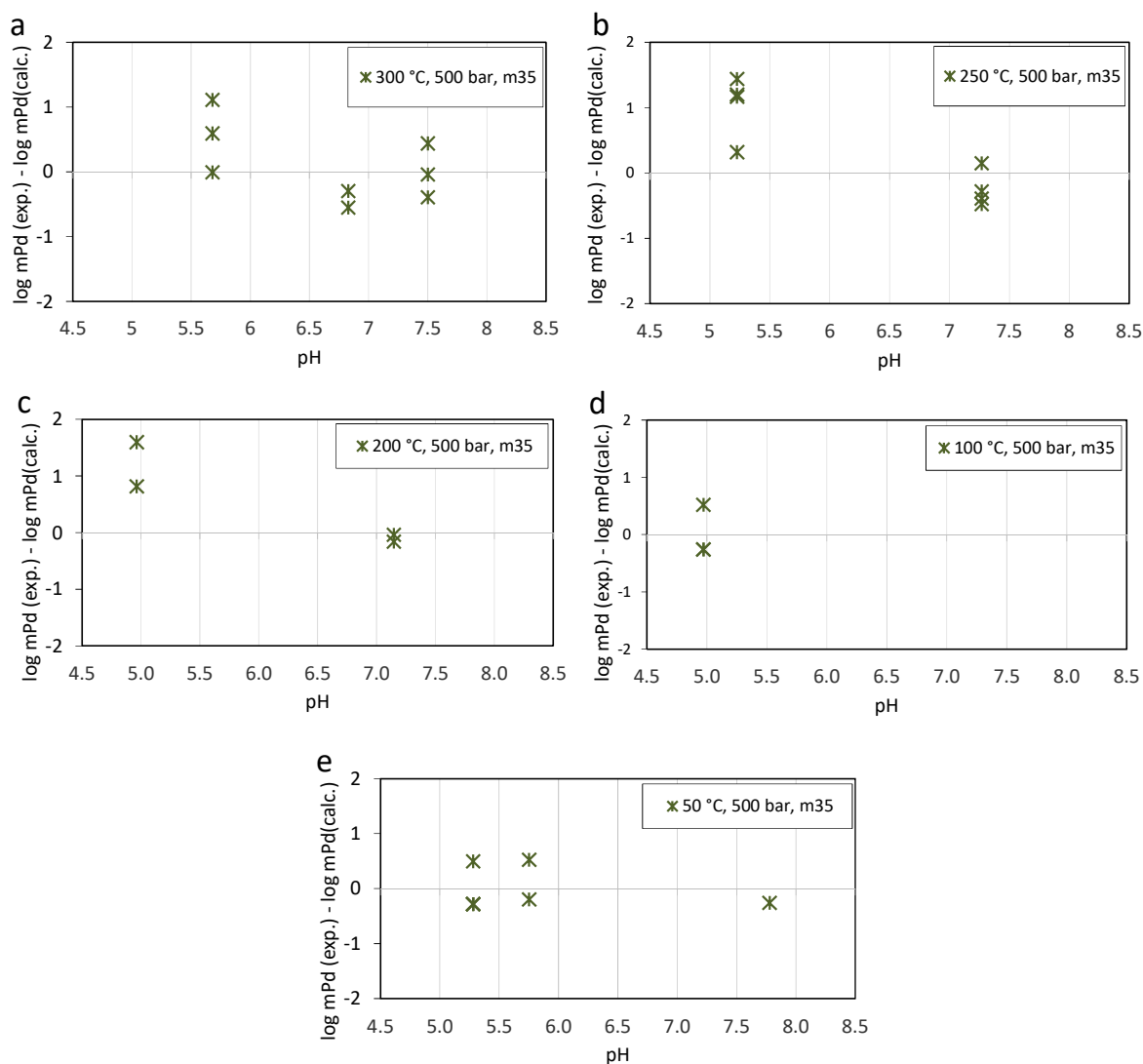


Fig. 5.15. Différence entre la solubilité de PdS(s) mesurée dans les expériences m35 et XAS et la solubilité de PdS(s) calculée avec $Pd(HS)_4^{2-}$ comme complexe majoritaire en solution en fonction du pH à 300 °C (a), 250 °C (b), 200 °C (c), 100 °C (d), et 50 °C (e), à la pression de 500 bar.

Une régression linéaire de la solubilité du PdS(s) en fonction de la température a ainsi pu être obtenue à 50, 100, 200, 250 et 300 °C (Fig. 5.16) :

$$\log_{10}\beta_{4,Pd} = 1500/T(K) - 22.0 (\pm 0.6) \quad (5.8)$$

Les constantes de réaction obtenues pour la solubilité de PdS(s) en équilibre avec $Pd(HS)_4^{2-}$ sont comparées aux données de la littérature dans le Tableau 5.5, et nos données de solubilité à 300 °C sont comparées à celles des complexes de l'étude Gammons et Bloom (1993 ; Fig. 5.17). De la même manière que pour le complexe $Pt(HS)_4^{2-}$ dans le Chapitre 4,

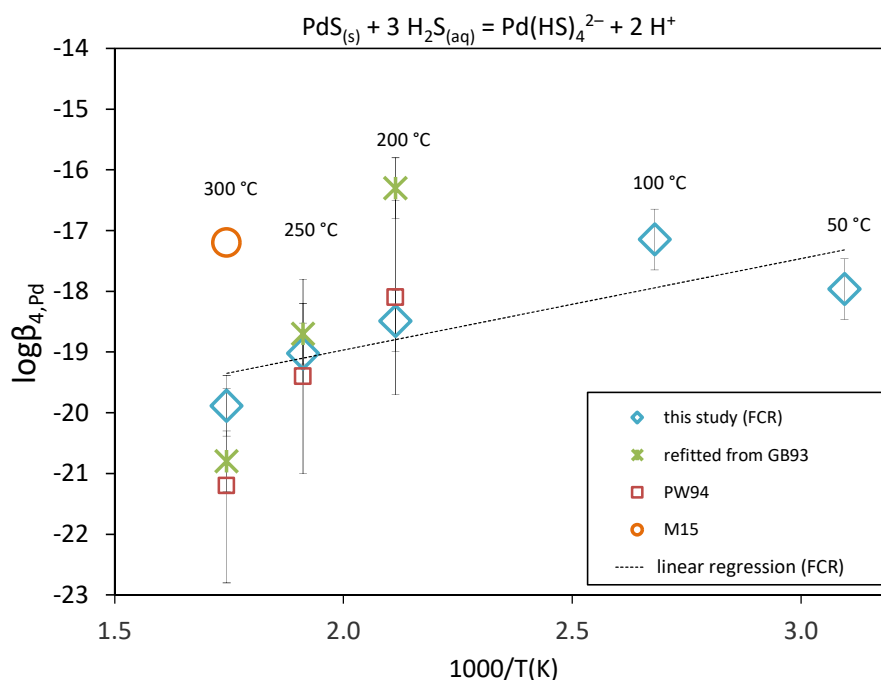


Fig. 5.16. Valeurs de la constante $\log_{10}\beta_{4,\text{Pd}}$ en fonction de $1/T$ pour la réaction : $\text{PdS}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{S}_{(aq)} = \text{Pd}(\text{HS})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$. Les données ont été modélisées à partir des résultats de l'expérience m35 à 300 °C, 250 °C, 200 °C, 100 °C et 50 °C, à la pression de 500 bar. L'équation du modèle linéaire pour la solubilité du $\text{PdS}_{(s)}$ est : $\log_{10}\beta_4 = 1500/T(\text{K}) - 22.0 (\pm 0.6)$. Les autres données présentées ne sont pas considérées dans le modèle linéaire. Les données de Gammons et Bloom (1993 ; GB93) ont été réajustées à partir des points expérimentaux de leur étude. Les données de Pan et Wood (1994 ; PW94) ont été calculées directement à partir de leurs points expérimentaux. La valeur issue de l'étude de Mei et al. (2015, M15) a été calculée à partir de leur constantes de formation de $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ et aucune incertitude n'est précisée pour cette valeur car aucune incertitude n'était donnée dans son étude.

le retraitement des données de Gammons et Bloom (1993) en prenant $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ comme complexe majoritaire a aussi été effectuée. Les écarts entre les valeurs expérimentales et modélisées sont inférieurs à 0.5 unités log pour la majorité des points (Fig. 5.18). Ces écarts sont encore plus faibles que ceux obtenus pour le Pt en utilisant le même traitement des données de Gammons et Bloom (1993) (cf. Chapitre 4). Notre analyse est donc en bon accord avec le choix des complexes majoritaires $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ et $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$ au moins dans la gamme du pH couverte par les expériences de l'étude de Gammons et Bloom (pH=6.4–8.4). Les constantes de l'étude de Gammons et Bloom recalculées sont proches des valeurs obtenues à partir de nos propres résultats de solubilité (< 1 ordre de grandeur). La comparaison directe de nos données expérimentales à 300 °C et 500 bar à celles modélisées par les complexes décrits par

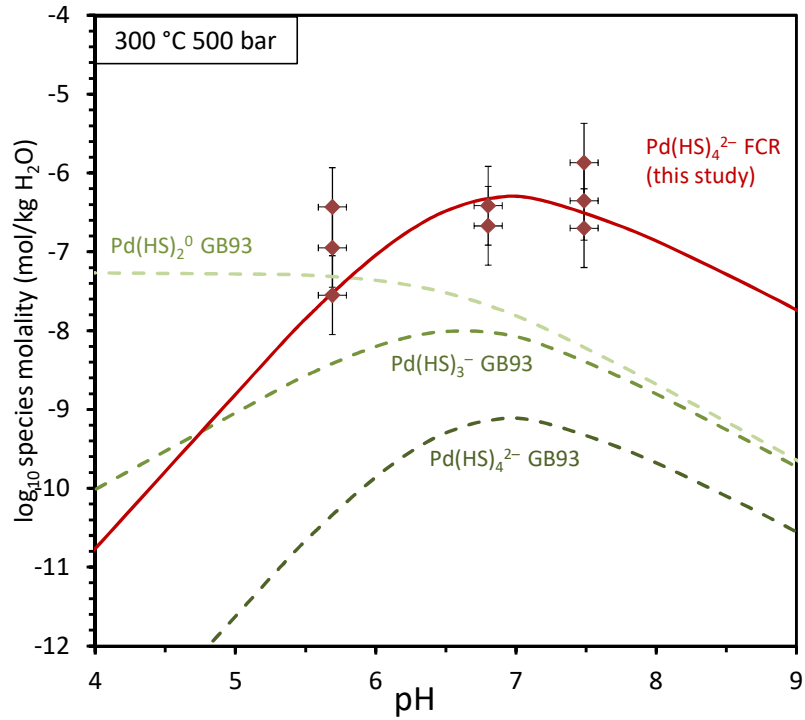


Fig. 5.17. Solubilité de PdS(s) en solution aqueuse à des concentrations de soufre dans la gamme 0.7–1.0 m pour les points expérimentaux en fonction du pH à 300 °C et 500 bar (m35, symboles), comparée aux prédictions de solubilité après l'étude de Gammons et Bloom (1993) (GB93), calculées pour une concentration moyenne de soufre de 0.90 m (courbes). Les constantes de solubilité du PdS(s) ($\text{PdS(s)} + (x-1) \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Pd(HS)}_x^{2-x} + (x-2) \text{H}^+$; $2 \leq x \leq 4$) utilisées pour le traçage des courbes sont issues du Tableau 5.5. Le redox est tamponné par l'équilibre pyrite-pyrrhotite ($\log_{10} f\text{O}_2$ (bars) ≈ -38).

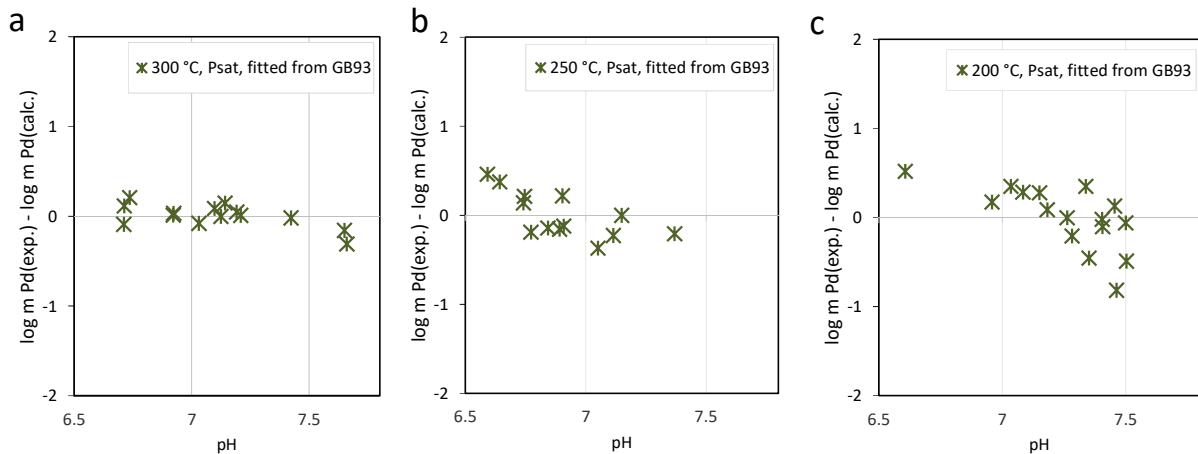


Fig. 5.18. Différence entre la solubilité de PdS(s) provenant des expériences réalisées par Gammons et Bloom (1993), et celles calculées avec Pd(HS)_4^{2-} comme complexe majoritaire en solution en fonction du pH à 300 °C (a), 250 °C (b), 200 °C (c), à la pression P_{sat} .

Gammons et Bloom (1993) illustre bien les erreurs de prédiction qui provenaient de leur modélisation de spéciation (Fig. 5.17). Les constantes obtenues à partir des données expérimentales de Pan et Wood (1994) aussi calculées avec le complexe $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$, donnent des valeurs à moins de 1.5 unités log à 200 et 250 °C de celles de notre étude et du travail de Gammons et Bloom (1993). La spéciation du Pd donnée par le complexe $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ permet donc d'avoir des résultats cohérents entre notre étude et ceux de la littérature qui présentaient pourtant des modèles de spéciation différents. Les résultats de l'étude de Tagirov et Baranova (2009), repris dans l'étude de Tagirov et al. (2013), à la température de 60 °C et à la pression P_{sat} n'ont pas été retraités pour les comparer avec nos résultats obtenus à 50 °C, car ils ont utilisés des solutions de H_2S beaucoup plus diluées (<0.1 m) dans lesquelles les complexes à faible nombre de ligatures sont potentiellement dominants ($\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ et $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$).

Les résultats de modélisation de dynamique moléculaire obtenus dans le travail de Mei et al. (2015a) suggèrent $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ comme complexe le plus stable à 300 °C et 500 bar, avec une constante de formation ~ 3 ordres de grandeur au-dessus de nos valeurs expérimentales. Il est important de noter que les constantes de réaction déterminées par Mei et al. (2015a) pourraient être plusieurs ordres de grandeurs plus faibles avec l'utilisation de notre méthode de calcul développée dans ce travail (cf. Annexe VII), ce qui amènerait à rapprocher la valeur de sa constante de réaction de notre valeur expérimentale. Si l'on compare les valeurs des constantes de formation des complexes de $[\text{Pd-HS}]$ calculées dans l'étude de Mei et al. (2015a) avec nos constantes déterminées au Chapitre 4 pour les complexes $[\text{Pt-HS}]$ (Tableau 5.10), on peut remarquer que les valeurs sont élevées dans les deux cas ($\log \beta_{\text{ion},4} > 30$) traduisant une forte affinité à la fois de Pd et Pt pour les espèces soufrées, en comparaison par exemple de la constante de la réaction de formation de PdCl_4^{2-} issue de l'étude de Mei et al. (2015a) environ 20 ordres de grandeur plus faible ($\text{Pd}^{2+} + 4 \text{Cl}^- = \text{PdCl}_4^{2-}$, $\log \beta_{\text{ion},\text{Cl},4} \sim 13$). Les constantes relativement plus élevées pour la formation des complexes $[\text{Pt-HS}]$ démontrent en particulier une affinité plus élevée du Pt(II) pour les ligands HS^- que Pd(II). Ce gain d'affinité pourrait par exemple s'expliquer par la plus faible électronégativité de Pt par rapport à Pd et donc, pour un même degré d'oxydation, le platine devrait présenter une attraction plus grande que le palladium pour le soufre des sulfures, très électronégatif.

Tableau 5.11. Constantes de formation $\log_{10}\beta_{\text{ion},x}$ obtenues à partir des constantes de formation des complexes [Pt-HS] $\log_{10}K_x$, comparées aux constantes de l'étude de Mei et al. (2015a) pour les complexes [Pd-HS], obtenues par FPMD à 300 °C et 500 bar.

x		$\log_{10}\beta_{\text{ion},x}$	
4	$\text{Pt}^{2+} + 4 \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})_4^{2-}$	36.9±3.7	This study
3	$\text{Pt}^{2+} + 3 \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})_3^-$	30.3±2.7	
2	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})_2^0$	19.9±1.8	
1	$\text{Pt}^{2+} + \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})^+$	10.2±1.0	
4	$\text{Pd}^{2+} + 4 \text{HS}^- = \text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$	30.64	Mei et al. (2015a)
3	$\text{Pd}^{2+} + 3 \text{HS}^- = \text{Pd}(\text{HS})_3^-$	25.54	
2	$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{HS}^- = \text{Pd}(\text{HS})_2^0$	19.53	
1	$\text{Pd}^{2+} + \text{HS}^- = \text{Pd}(\text{HS})^+$	8.43	

Les données pour $\log_{10}\beta_{\text{ionPt},x}$ proviennent du Chapitre 4.

5.2.2 Complexes [Pd-HS-S₃]

Les expériences m33 et m34 ont été réalisées en présence de PdS(s), et les concentrations en palladium obtenues se trouvent entre 9×10^{-7} et 3×10^{-4} m, et sont reportées dans les Tableaux 5.3 et 5.4. Les solubilités de Pd obtenues sont systématiquement inférieures ou égales à celles de Pt dans ces deux expériences (2×10^{-6} et 3×10^{-4} m), avec un écart maximal atteignant un ordre de grandeur pendant l'étape m34/3 (Fig. 5.3). Les prédictions de solubilité de PdS(s) avec le complexe $\text{Pd}(\text{HS})_4^{2-}$ sont > 3 ordres de grandeur plus faibles que les solubilités mesurées, ce qui démontre l'existence d'un autre complexe majoritaire en solution, du type [Pd-HS-S₃]. De la même façon que dans la section précédente, en raison de la similarité chimique de Pd^{II} et Pt^{II}, il est supposé, dans un premier temps, que le complexe majoritaire du Pd présente la même formule que pour le platine. Le complexe $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ est donc testé comme complexe majoritaire dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^{2-}$. La modélisation des concentrations expérimentales avec ce complexe donnent des écarts inférieurs à 0.5 unité log, ce qui valide ce choix de complexe (Fig. 5.19 et Fig. 5.20). La constante de la réaction d'équilibre entre $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{HS})_4^{2-}$ et $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ admet une valeur élevée à 300 °C et 500 bar ($\log_{10}K_{2,\text{Pd}}=5.5 \pm 1.0$, Tableau 5.5), ce qui montre la bien plus grande stabilité des complexes [Pd-HS-S₃] comparée à celle des complexes [Pd-HS].

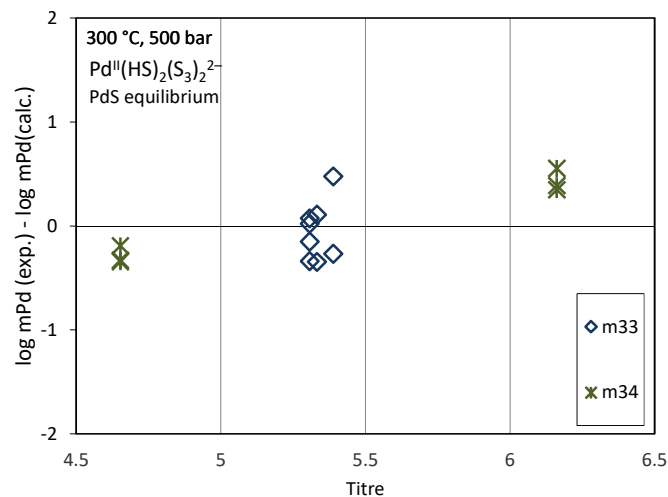


Fig. 5.19. Différence entre la solubilité de PdS(s) mesurées dans les expériences m33 et m34 en fonction du pH à 300 °C/500 bar, et les concentrations calculées avec $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ comme complexe majoritaire en solution.

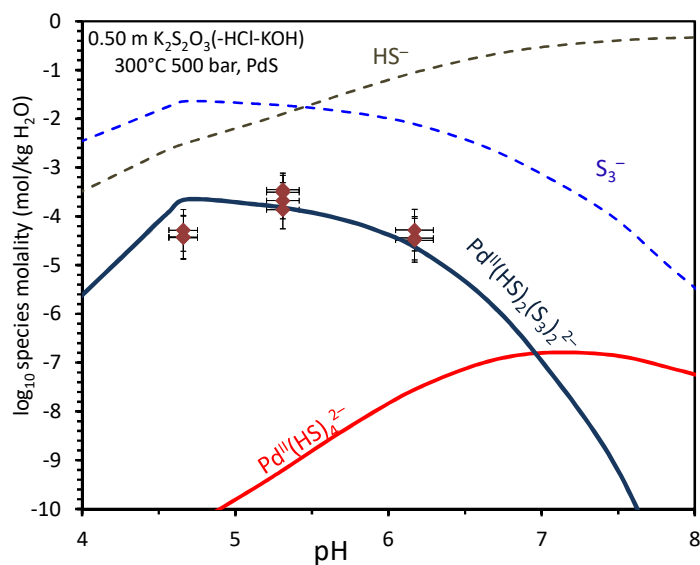


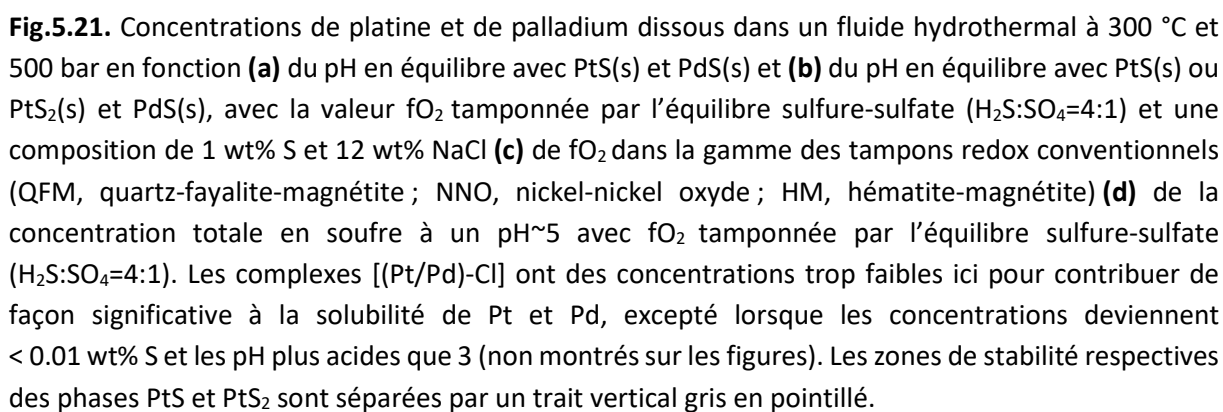
Fig. 5.20. Concentration des espèces principales du palladium en solution dans le système $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_3^-$, tracé pour $S_{\text{tot}}=0.5$ m, en équilibre avec PdS(s). Les points expérimentaux proviennent des expériences m33 et m34. Seuls les points de m33/1+2 sont représentés ici. La rupture de pente est due à l'apparition de soufre liquide aux $\text{pH} \leq 4.5$.

5.3 Implications géochimiques

La grande stabilité des complexes $[(\text{Pt}/\text{Pd})\text{-HS-S}_3]$, notamment en comparaison avec les complexes $[(\text{Pt}/\text{Pd})\text{-HS}]$, met en question le paradigme selon lequel Pd et Pt sont très peu

mobiles et très peu solubles dans les fluides hydrothermaux. Les complexes avec l'ion S_3^- permettent une remobilisation hydrothermale de Pt et Pd très efficace, avec un volume de fluide au moins 1000 fois inférieure à celui qui a été initialement prédit dans la littérature, pour des conditions redox à l'équilibre sulfure-sulfate, à une température de 300 °C et une pression de 500 bar. En milieu oxydant (à l'équilibre sulfure-sulfate) les complexes [(Pt/Pd)-HS- S_3] contrôlent donc la solubilité de ces métaux, dépassant largement les capacités de transport des complexes sulfurés ((Pt/Pd)(HS) $_4^{2-}$, cf. Chapitres 4 et 5) et chlorurés (PdCl $_3^-$ et PdCl $_4^{2-}$; Bazarkina et al., 2014 ; PtCl $_4^{2-}$, Tagirov et al., 2019). Ces nouveaux complexes avec S_3^- assurent, par exemple, une solubilité maximale aux fugacités d'oxygène proches de celles du tampon minéral hématite-magnétite ($\log_{10}fO_{2, 300\text{ °C } 500\text{ bar}} \sim -31$) avec des concentrations de l'ordre de 10 ppm de Pt et Pd pour une concentration en soufre de 3wt % à 300 °C et 500 bar en équilibre avec PtS(s) et PdS(s). L'ion S_3^- devient donc un facteur majeur de transport du platine et du palladium dans les fluides hydrothermaux riches en soufre (> 0.1 wt% S), alors que dans ces mêmes conditions les complexes [(Pt/Pd)-HS] ne peuvent transporter des concentrations de métal n'allant que jusqu'à la centaine de ppb.

Ainsi, les minéralisations d'origine hydrothermale riches en PGE peuvent être reconsidérées à la lumière de cette mobilité accrue. De telles minéralisations comprennent, par exemple, les formations sédimentaires de schistes noirs (~100 ppb (Pt, Pd), Distler et al., 2004 ; ~100 ppb, Coveney Jr et al., 1992), des minéralisations associées aux porphyres Cu-Au-Mo (>5 ppm (Pt, Pd), Economou-Eliopoulos et Mungall, 2005), des précipités de sources géothermales et des roches altérées autour (~10 ppb (Pt, Pd) dans des veines d'hématite, McKibben et al., 1990), les sulfures volcanogènes massifs (jusqu'à 2 ppm Pd, Pan et Xie, 2001), ou encore de différents systèmes hydrothermaux marins (~10 ppb (Pt, Pd), Pašava et al., 2007). Il est intéressant de noter que dans les sulfures volcanogènes massifs, des phénomènes de fractionnement importants sont observés entre Pt et Pd (ratio massique Pd/Pt~2100, Pan et Xie, 2001 ; Le Vaillant et al., 2016), qui pourraient avoir été causés par une remobilisation hydrothermale impliquant les complexes avec S_3^- . Il faut noter que la solubilité des complexes [Pt^{II}-HS- S_3] et [Pd^{II}-HS- S_3] en solution aqueuse en équilibre avec PtS(s) et PdS(s) respectivement (Fig.5.21a) est très similaire (leurs constantes respectives ne divergent que de ~0.3 unités log (Tableau 5.5). De plus, la possibilité pour Pt de former des complexes



272

moins soluble que PtS(s) à des $\text{pH} < 7.1$ dans ces conditions. C'est pourquoi, lorsque la phase $\text{PtS}_2\text{(s)}$ est la phase à l'équilibre avec le fluide, les concentrations en Pt peuvent devenir bien moins importantes que celles de Pd, au moins d'un ordre de grandeur dans un fluide à 300 °C avec une concentration en soufre de 1 wt% et un pH entre 4 et 6 (Fig.5.21b,c). Cette plus grande mobilité de Pd reste valable jusqu'à des concentrations en soufre entre 0.001 et 0.1 wt% (Fig.5.21d). Aux pH supérieurs à 7, où la phase solide PtS(s) devient plus stable que $\text{PtS}_2\text{(s)}$, les concentrations en Pt en solution seront plus importantes que celles de Pd, et cela quelle que soit la phase solide de Pt (Fig. 5.21b). De tels pH basiques aux températures élevées sont cependant moins pertinents à considérer dans les contextes de formations des sulfures volcanogènes, alors que de tels pH pourraient être intéressants à considérer dans les contextes de serpentinisations et contribuer au fractionnement de ces deux métaux (e.g., Foustoukos et al., 2015; Lawley et al., 2020; Keays et al., 2021), avec d'autres facteurs géochimiques.

D'autres facteurs minéralogiques et géochimiques peuvent également contribuer à ces fractionnements, comme par exemple les différences dans les phases solides majeures hôtes de ces métaux traces, qui ne se trouvent pas uniquement sous la forme des phases pures considérées dans notre étude. Un autre facteur géochimique, qui est l'abondance de ces métaux dans les roches sources de ces fluides, peut également contribuer. Notre travail, apportant une connaissance fondamentale de la spéciation et de la solubilité de ces métaux, pourrait désormais être combiné avec des études de cas naturels géochimiques, minéralogiques et géodynamiques afin d'interpréter les fractionnements complexes des PGE. D'autres PGE peuvent aussi présenter un fractionnement important comparé aux métaux Pt et Pd, comme le rhodium Rh, l'osmium Os et le ruthénium Ru, car ceux-ci ont une affinité générale plus faible pour le soufre, et donc auraient une remobilisation plus faible par les fluides hydrothermaux riches en soufre. Toutefois d'autres facteurs géologiques peuvent aussi rentrer en jeu pour appréhender ces fractionnements, par exemple dans le cas de fluides plus profonds dans des contextes métamorphiques et magmatiques, mais cela dépasse largement les limites de ce sujet de thèse.

5.4 Conclusions

La stabilité des complexes de platine et de palladium avec S_3^- ($Pt/Pd^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ à 300 °C et 500 bar dans les fluides hydrothermaux $H_2S/HS^-/SO_4^{2-}/S_3^-$ a été mise en évidence par des expériences de spectroscopie d'absorption X in situ, des mesures de solubilité en réacteur hydrothermal, des simulations de dynamique moléculaire *ab initio*, et des modélisations thermodynamiques. Des expériences en réacteur hydrothermal ont aussi permis de mesurer la solubilité de $PdS(s)$ dans le système H_2S/HS^- en mettant en évidence le complexe $Pd^{II}(HS)_4^{2-}$ (50–300 °C, 500 bar). Ces nouvelles données permettent notamment d'apporter une cohérence entre nos résultats et l'ensemble des résultats de la littérature.

Les données acquises par spectroscopie d'absorption X de haute-résolution ont démontré la présence de complexes autres que $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ à des $pH < 4.5$ ou bien à des concentrations en soufre élevées (~ 6 m S), très probablement des complexes de Pt^{IV} avec S_3^- . Néanmoins, nos données de XANES de haute résolution ne sont pas suffisamment robustes pour démontrer plus directement la présence du S_3^- dans la sphère de coordination de Pt.

Les modélisations de dynamique moléculaire *ab initio* ont permis de mieux connaître la stabilité des complexes $[Pt-HS-S_3]$ en solution à 300 °C et 500 bar. Elles démontrent l'absence de complexes bidentates en solution. L'affinité du Pt^{II} pour les ligands HS^- et S_3^- est comparable, d'après nos résultats obtenus par la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio*. Cette méthode de FPMD n'explique donc pas la grande stabilité des complexes $[Pt-HS-S_3]$ révélée par la méthode de solubilité plus directe. L'observation des liaisons intramoléculaires entre les ligands HS^- et S_3^- au sein du complexe $Pt^{II}(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ pourrait expliquer cette stabilité, mais plus de calculs élaborés sont nécessaires.

Il est aussi important de souligner les grandes incertitudes des constantes de formation des complexes par FPMD. Cette méthode ne permet donc pas de déterminer des valeurs précises de constantes de réaction, contrairement aux expériences réalisées en réacteur hydrothermal. La FPMD est en revanche un outil puissant pour guider des interprétations de spéciation et solubilité, en permettant d'exclure certains complexes, par exemple, ou en donnant des informations dynamiques et locales (liaisons H) sur la structure du complexe, là où, par exemple, les méthodes synchrotron ne donnent que des informations sur l'environnement le plus proche du métal absorbeur. Les expériences en laboratoire de

solubilité par une mesure de la concentration en métal restent donc l'outil de premier choix pour l'étude de la solubilité des métaux en solution et la détermination de leurs constantes de réaction.

La mobilité du platine et du palladium dans les fluides hydrothermaux doit ainsi être reconsidérée en prenant en compte la présence de l'ion radicalaire S_3^- , en particulier dans les fluides hydrothermaux riches en sulfate et sulfure à la fois qui sont, par exemple, issus des zones de subduction (e.g., Colin et al., 2020). Nos résultats montrent que les concentrations de Pt et Pd dans de tels fluides peuvent atteindre 10 ppm à 300 °C et des teneurs en soufre ~1–3 wt%. Un challenge futur serait d'étendre la gamme de températures et de pressions étudiée sur la stabilité de tels nouveaux transporteurs de métaux pour des fluides plus profonds dans des contextes métamorphique et magmatique. De telles données, qui ne peuvent être acquises qu'en utilisant une approche expérimentale et de modélisation combinée, devront être confrontées aux études plus détaillées du mode d'occurrence précis des Pt, Pd et d'autres PGE en phase solide, comme leur différentes propres phases (PtS vs PtS₂) et leur minéraux hôtes majeurs (sulfures de fer et de cuivre).

Références

- Antipova M. L. and Petrenko V. E. (2013) Hydrogen bond lifetime for water in classic and quantum molecular dynamics. *Russ. J. Phys. Chem. A* **87**, 1170–1174.
- Atherton N. M., Davies M. J. and Gilbert B. C. (1994) *Electron Spin Resonance.*, Royal Society of Chemistry.
- Ballhaus C. G. and Stumpfl E. F. (1986) Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **94**, 193–204.
- Bazarkina E. F., Pokrovski G. S. and Hazemann J.-L. (2014) Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **146**, 107–131.
- Bhadra M., Lee J. Y. C., Cowley R. E., Kim S., Siegler M. A., Solomon E. I. and Karlin K. D. (2018) Intramolecular Hydrogen Bonding Enhances Stability and Reactivity of Mononuclear Cupric Superoxide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 9042–9045.
- Brückner A., Hinz A., Priebe J. B., Schulz A. and Villingner A. (2015) Cyclic group 15 radical cations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 7426–7430.
- Colin A., Schmidt C., Pokrovski G. S., Wilke M., Borisova A. Y. and Toplis M. J. (2020) In situ determination of sulfur speciation and partitioning in aqueous fluid-silicate melt systems. *Geochem. Perspect. Lett.*, 31–35.
- Coveney Jr R. M., Murowchick J. B., Grauch R. I., Glascock M. D. and Denison J. R. (1992) Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals. *Chem. Geol.* **99**, 101–114.
- Dare S. A., Barnes S.-J., Prichard H. M. and Fisher P. C. (2014) Mineralogy and geochemistry of Cu-rich ores from the McCreedy East Ni-Cu-PGE deposit (Sudbury, Canada): Implications for the behavior of platinum group and chalcophile elements at the end of crystallization of a sulfide liquid. *Econ. Geol.* **109**, 343–366.
- Del Bene J. E. (1990) An ab initio study of the structures and enthalpies of the hydrogen-bonded complexes of the acids H₂O, H₂S, HCN, and HCl with the anions OH⁻, SH⁻, CN⁻, and Cl⁻. *Struct. Chem.* **1**, 19–27.
- Distler V. V., Yudovskaya M. A., Mitrofanov G. L., Prokof'ev V. Y. and Lishnevskii E. N. (2004) Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia. *Ore Geol. Rev.* **24**, 7–44.
- Economou-Eliopoulos M. and Mungall J. E. (2005) Platinum-group element potential of porphyry deposits. *Mineral. Assoc. Can. Short Course* **35**, 203–245.
- Foustoukos D. I., Bizimis M., Frisby C. and Shirey S. B. (2015) Redox controls on Ni-Fe-PGE mineralization and Re/Os fractionation during serpentinization of abyssal peridotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **150**, 11–25.
- Gammons C. H. and Bloom M. S. (1993) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2451–2467.
- Hanley J. J., Mungall J. E., Pettke T., Spooner E. T. C. and Bray C. J. (2008) Fluid and halide melt inclusions of magmatic origin in the Ultramafic and Lower Banded Series, Stillwater Complex, Montana, USA. *J. Petrol.* **49**, 1133–1160.
- Kanitpanyacharoen W. and Boudreau A. E. (2013) Sulfide-associated mineral assemblages in the Bushveld Complex, South Africa: platinum-group element enrichment by vapor refining by chloride-carbonate fluids. *Miner. Deposita* **48**, 193–210.
- Karzhavin V. K. (2007) Sulfides, selenides, and tellurides of platinum and palladium: Estimation of thermodynamic properties. *Geochem. Int.* **45**, 931–937.

- Keays R. R., Holwell D. A. and Prichard H. M. (2021) Platinum mineralisation in the Owendale Uralian-Alaskan-type complex, New South Wales, Australia: The effects of serpentinization on Cu-PGE-Ni sulphides. *Ore Geol. Rev.* **130**, 103928.
- Lambie B., Ramaekers R. and Maes G. (2003) On the contribution of intramolecular H-bonding entropy to the conformational stability of alanine conformations. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **59**, 1387–1397.
- Lawley C. J., Petts D. C., Jackson S. E., Zagorevski A., Pearson D. G., Kjarsgaard B. A., Savard D. and Tschirhart V. (2020) Precious metal mobility during serpentinization and breakdown of base metal sulphide. *Lithos* **354**, 105278.
- Le Vaillant M., Saleem A., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Miller J., Beresford S. and Perring C. (2016) Hydrothermal remobilisation around a deformed and remobilised komatiite-hosted Ni-Cu-(PGE) deposit, Sarah's Find, Agnew Wiluna greenstone belt, Yilgarn Craton, Western Australia. *Miner. Deposita* **51**, 369–388.
- MacCorquodale F. and Walton J. C. (1988) Electron spin resonance studies of cycles and bicycles. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **84**, 3233.
- McKibben M. A., Williams A. E. and Hall G. E. (1990) Solubility and transport of platinum-group elements and Au in saline hydrothermal fluids; constraints from geothermal brine data. *Econ. Geol.* **85**, 1926–1934.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W. and Brugger J. (2013) Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 45–64.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Seward T. M., Testemale D. and Brugger J. (2015a) Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 128–145.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W., Etschmann B., Testemale D. and Brugger J. (2015b) Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600 °C): A thermodynamic model derived from ab initio molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **150**, 265–284.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Testemale D. and Brugger J. (2016) Speciation and thermodynamic properties of zinc in sulfur-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **179**, 32–52.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2018) The dissociation mechanism and thermodynamic properties of HCl(aq) in hydrothermal fluids (to 700 °C, 60 kbar) by ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **226**, 84–106.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2020) Gold solubility in alkaline and ammonia-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **291**, 62–78.
- Mo Y.-P., Liu X.-H., Sun B., Yan H.-J., Wang D. and Wan L.-J. (2017) The intramolecular H-bonding effect on the growth and stability of Schiff-base surface covalent organic frameworks. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 539–543.
- Mukherjee S., Palit S. R. and De S. K. (1970) SH...S type hydrogen-bonding interaction. *J. Phys. Chem.* **74**, 1389–1390.
- Muthachikavil A. V., Peng B., Kontogeorgis G. M. and Liang X. (2021) Distinguishing Weak and Strong Hydrogen Bonds in Liquid Water—A Potential of Mean Force-Based Approach. *J. Phys. Chem. B* **125**, 7187–7198.
- Ohmoto H. and Lasaga A. C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1727–1745.

- Pan P. and Wood S. A. (1994) Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions: II. Results at 200° to 350°C and saturated vapor pressure. *Miner. Deposita* **29**, 373–390.
- Pan Y. and Xie Q. (2001) Extreme fractionation of platinum group elements in volcanogenic massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **96**, 645–651.
- Parra R. D., Gong B. and Zeng X. C. (2001) Energetics and cooperativity in three-center hydrogen bonding interactions. II. Intramolecular hydrogen bonding systems. *J. Chem. Phys.* **115**, 6036–6041.
- Pašava J., Vymazalová A. and Petersen S. (2007) PGE fractionation in seafloor hydrothermal systems: examples from mafic-and ultramafic-hosted hydrothermal fields at the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge. *Miner. Deposita* **42**, 423–431.
- Pogorelyi V. K. (1977) Weak hydrogen bonds. *Russ. Chem. Rev.* **46**, 316.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Guillaume D., Borisova A. Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A. P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A. M., Boiron M.-C. and Dubessy J. (2015) Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 13484–13489.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E. F., Borisova A. Y., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Ferlat G. and Saitta A. M. (2021) The trisulfur radical ion $S_3^{\cdot-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2109768118.
- Pokrovski G.S., Desmaele E., Laskar C., Bazarkina E.F., Testemale D., Hazemann J.-L., Vuilleumier R., Seitsonen A.P., Ferlat G., Saitta A.M. (2022) Gold speciation in hydrothermal fluids revealed by in situ high energy resolution X-ray absorption spectroscopy. *Am. Min.* (in press). <https://doi.org/10.2138/am-2022-8008CCBYNCND>.
- Schmidt M. and Hoffmann G. G. (1979) Zum nukleophilen Abbau von Tris(pentasulfido)platinat(IV), $[Pt(S_5)_3]^{2-}$, und Bis(pentasulfido)platinat(II), $[Pt(S_5)_2]^{2-}$? *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **452**, 112–122.
- Shvarov Y. (2015) A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Appl. Geochem.* **55**, 17–27.
- Spezia R., Bresson C., Auwer C. D. and Gaigeot M.-P. (2008) Solvation of Co (III)-Cysteinato Complexes in Water: A DFT-based Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **112**, 6490–6499.
- Spezia R., Beuchat C., Vuilleumier R., D'Angelo P. and Gagliardi L. (2012) Unravelling the hydration structure of ThX_4 ($X = Br, Cl$) water solutions by molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **116**, 6465–6475.
- Tagirov B. R. and Baranova N. N. (2009) The state of palladium in sulfide hydrothermal solutions: Experimental solubility study. *Geochemistry International* **47**(12), 1234.
- Tagirov B. R., Baranova N. N., Zotov A. V., Akinfiev N. N., Polotnyanko N. A., Shikina N. D., Koroleva L. A., Shvarov Y. V. and Bastrakov E. N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta* **117**, 348–373.
- Tagirov B. R., Filimonova O. N., Trigub A. L., Akinfiev N. N., Nickolsky M. S., Kvashnina K. O., Chareev D. A. and Zotov A. V. (2019) Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: Insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **254**, 86–101.
- Tossell J. A. (2012) Calculation of the properties of the $S_3^{\cdot-}$ radical anion and its complexes with Cu^+ in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **95**, 79–92.
- Voloshin V. P. and Naberukhin Y. I. (2009) Hydrogen bond lifetime distributions in computer-simulated water. *J. Struct. Chem.* **50**, 78–89.
- Wickenden A. E. and Krause R. A. (1969) Polysulfide chelates. II. Desulfuration of PtS_{15}^{2-} and the synthesis of PtS_{10}^{2-} . *Inorg. Chem.* **8**, 779–783.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

6 Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse avait pour but d'étudier l'impact du soufre sur le transport des platinoïdes, et en particulier du platine Pt et du palladium Pd, dans les fluides hydrothermaux. Une approche à la fois expérimentale et de modélisation a ainsi permis de caractériser les complexes chimiques que forment ces métaux avec le soufre, et les concentrations qu'ils peuvent atteindre dans ces fluides, à l'équilibre avec leurs phases solides sulfurées. C'est par la combinaison de méthodes de pointe que sont les expériences en réacteur hydrothermal, la spectroscopie d'absorption X, la dynamique moléculaire et la modélisation thermodynamique, que ce travail a pu être mené à bien. Dans ce chapitre nous allons revenir sur les principaux résultats de ce travail de thèse, mais aussi exposer les avantages et limites des méthodes utilisées. Nous présenterons aussi les perspectives de ce travail, avec notamment des résultats complémentaires de solubilité obtenus pour le molybdène et le fer.

6.1 Conclusions

L'étude de la solubilité des sulfures de platine et de palladium (PtS, PdS) a démontré l'existence de deux principaux complexes dans les fluides hydrothermaux riches en soufre : le complexe (Pt/Pd)(HS) $_4^{2-}$ dans des fluides riches en sulfure (H $_2$ S $_{(aq)}$, HS $^-$) à des températures de 50–300 °C et à des pressions <1 kbar, et le complexe (Pt/Pd)(HS) $_2$ (S $_3$) $_2^{2-}$ dans des fluides en présence de sulfure et sulfate (H $_2$ S, HS $^-$, SO $_4^{2-}$, S $_3^{2-}$) à la température de 300 °C et à la pression de 500 bar. Etant donné la disparité des résultats des études précédentes sur les complexes [(Pt/Pd)-HS] (Gammons et Bloom, 1993; Pan et Wood, 1994; Filimonova et al., 2021), la première partie de notre étude a été menée sur la caractérisation de ces complexes. Une fois leur connaissance acquise, l'interprétation des résultats des solubilités observées en présence de l'ion S $_3^{2-}$ est devenue possible, alors que ce ligand n'avait pas été pris en compte jusqu'à présent dans les modèles de solubilité du platine et du palladium. Nos résultats de solubilité ont montré que les complexes mixtes [(Pt/Pd)-HS-S $_3$] sont à l'origine d'une augmentation très importante de la mobilité de ces 2 métaux dans les fluides hydrothermaux, avec des concentrations de 1000 à 10,000 fois plus élevées par rapport aux complexes [(Pt/Pd)-HS]. Ainsi, dans des fluides de moyenne T et P (300 °C et ~500 bar) avec des concentrations en soufre de l'ordre de 3 wt% à des pH compris entre 4 et 8, des concentrations de l'ordre de 10

ppm ont été observées pour Pt et Pd dans des solutions riches en ion S_3^- , alors que ces concentrations ne dépassent pas 0.1 ppm en l'absence de ce ligand.

La majeure partie de ce travail s'est articulée autour de l'étude du platine, à la fois en présence et en absence du ligand S_3^- . Plusieurs expériences en réacteur hydrothermal ont tout d'abord permis de mesurer la solubilité du sulfure de platine PtS dans des fluides hydrothermaux, à la fois dans des solutions sulfurées et dans le domaine de coexistence sulfure-sulfate. Ensuite, afin de mieux caractériser la spéciation du platine en solution, des méthodes complémentaires ont été appliquées. Ainsi, la spectroscopie d'absorption X classique et de haute-résolution a été utilisée, ce qui nous a amenés à comparer des données spectroscopiques d'un grand nombre de composés du platine, dont certains synthétisés dans ce travail (PtS, PtS_2 , $(NH_4)_2Pt(S_5)_3$). Notamment, cette comparaison a montré que les oscillations EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) présentent une amplitude plus importante en haute-résolution pour une même espèce, ce qui oblige à modifier certains paramètres de modélisation, comme le facteur de réduction d'amplitude S_0^2 . Les analyses XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) et EXAFS ont permis de caractériser l'environnement électronique du Pt dans différentes solutions hydrothermales par analyse in situ, à la fois en milieu sulfuré et sulfure-sulfate, montrant principalement la présence de complexes de Pt^{II} entouré de 4 ligands soufrés dans les deux cas. La présence de complexes de Pt^{IV} dans des solutions à l'équilibre sulfure-sulfate à pH plus acide ($pH \leq 4$) reste néanmoins à investiguer, d'après nos résultats de XANES de haute-résolution, même si ces complexes n'ont pas été caractérisés précisément dans cette étude. Ensuite, nos modélisations de dynamique moléculaire ont permis de montrer la stabilité des complexes soufrés envisagés à partir de nos résultats de solubilité et de spectroscopie d'absorption X, et donc en particulier celle des complexes $Pt(HS)_4^{2-}$ et $Pt(HS)_2(S_3)_2^{2-}$, à une température de 300 °C et une pression de 500 bar. Des modélisations utilisant la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio* ont été appliquées aux complexes $Pt^{II}(HS)_x^{2-x}$ ($1 \leq x \leq 4$). Les résultats ont montré que le complexe $Pt(HS)_4^{2-}$ était thermodynamiquement le plus stable, et la constante de formation de ce complexe a pu être calculée à partir de ces modélisations. Cette méthode appliquée aux complexes $[Pt-HS-S_3]$ a, quant à elle, montré une affinité équivalente des ligands HS^- et S_3^- avec Pt^{II} . L'origine de la grande stabilité des complexes $[Pt-HS-S_3]$ en comparaison des complexes $[Pt-HS]$ observée dans nos expériences de solubilité n'est donc pas expliquée par

une affinité plus élevée de Pt^{II} pour S_3^- . L'observation du comportement dynamique du complexe $\text{Pt}(\text{HS})_2(\text{S}_3)_2^{2-}$ modélisé par dynamique moléculaire *ab initio* nous amènerait alors plutôt à considérer des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les ligands HS^- et S_3^- qui pourraient être à l'origine de cette stabilité. Une fois que la spéciation du platine en solution a été définie, des modélisations thermodynamiques ont permis de générer les constantes thermodynamiques des réactions de solubilité du sulfure de platine (PtS) en solution. Dans le cas du palladium, sa spéciation a aussi été caractérisée à partir de nos expériences de solubilité et de comparaison avec des données de la littérature afin de déterminer les constantes de réaction de solubilité du sulfure de palladium (PdS). Le platine et le palladium présentent ainsi des concentrations proches dans les fluides hydrothermaux, avec le même gain de solubilité en présence de S_3^- . Néanmoins, la capacité du platine à former des complexes $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-HS-S}_3]$ à des pH acides, et l'existence de sa phase minérale stable de disulfure de platine ($\text{Pt}^{\text{IV}}\text{S}_2$) peuvent participer à différencier son transport dans les fluides hydrothermaux comparé au palladium, qui n'admet que des complexes avec Pd(II) et la phase solide PdS en équilibre avec le fluide soufré.

Ce travail nous a aussi permis, par l'utilisation conjointe de plusieurs méthodes à la fois expérimentales et de modélisation, d'évaluer leurs avantages et limites respectives. Concernant les méthodes expérimentales, comme les expériences en réacteur hydrothermal et la spectroscopie d'absorption X in situ, les faibles quantités de métal dans les expériences, de l'ordre du ppm voire du ppb, ont représenté un challenge important, à la fois dans leur mise en place et dans leur traitement analytique. Les expériences de spectroscopie d'absorption X (XAS) nous ont confronté aux limites de quantification permises par cette méthode pour l'étude des complexes $[\text{Pt-HS}]$, bien plus hautes que la solubilité en réacteur hydrothermal. Néanmoins, ces méthodes expérimentales permettent une mesure directe de la solubilité des métaux avec une précision bien supérieure à celle offerte par les modélisations moléculaires ou thermodynamiques à elles toutes seules, et les résultats comparables obtenus entre ces deux méthodes pour la solubilité du platine permettent de s'assurer de la robustesse de leur protocole.

Concernant les méthodes de modélisation, la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio* qui est utilisée depuis une dizaine d'années a été complètement revue dans ce travail. En effet, une nouvelle approche théorique du calcul de ces constantes de réaction ainsi que

de leurs incertitudes a été développée ici. L'avantage principal de la méthode est la détermination de constantes d'équilibre entre complexes et ainsi la détermination de leurs stabilités relatives, sans dépendre de résultats expérimentaux. Néanmoins, à la lumière des incertitudes importantes de cette méthode sur les valeurs de constantes de réaction, elle ne peut en aucun cas remplacer les expériences directes de solubilité. La dynamique moléculaire *ab initio* permet aussi d'appréhender l'évolution dynamique d'un complexe en solution, et ainsi la présence de liaisons intramoléculaires par exemple, qui ne peuvent pas être observées directement par spectroscopie. Son utilisation conjointe avec des analyses XANES et EXAFS apparaît en revanche comme particulièrement efficace pour connaître la spéciation des espèces chimiques en solution, si les expériences de solubilité à elles toutes seules ne le permettent pas facilement. Notamment, la spectroscopie d'absorption X permet de limiter le choix des complexes à étudier en dynamique moléculaire, en fournissant l'information plus directe sur le degré d'oxydation ainsi que le nombre de ligands entourant le métal. En effet la principale limite de la dynamique moléculaire étant son coût élevé en heures de calcul, il est nécessaire de réduire au maximum le nombre de complexes à modéliser en s'appuyant sur les observations expérimentales.

Pour conclure, les méthodes expérimentales de solubilité associées aux modélisations thermodynamiques restent la base *a priori* de toute étude sur la solubilité de métaux dans les fluides hydrothermaux. L'utilisation complémentaire de la dynamique moléculaire couplée à la spectroscopie d'absorption X et des données de concentration de métal permet de mieux caractériser la stœchiométrie des complexes et leurs stabilités relatives, informations souvent difficiles à obtenir uniquement à partir de données de solubilité limitées.

6.2 Perspectives

6.2.1 Platinoïdes

Tout d'abord, les perspectives sur le sujet même de cette thèse sont nombreuses, et il est possible de distinguer 6 principaux axes. (1) Caractériser les complexes [(Pt/Pd)-HS-S₃] et des constantes de réaction avec les phases solides sulfurées (PtS, PtS₂, PdS) sur une gamme de température plus large (100–450 °C), alors que les données n'existent pour l'instant que jusqu'à 300 °C. (2) Mettre en place des expériences à des concentrations en soufre plus faibles

(0.1–0.01 molal), que ce soit pour les complexes [(Pt/Pd)-HS] ou [(Pt/Pd)-HS-S₃], afin de s’approcher de certaines conditions naturelles de concentrations du soufre, et de vérifier que la spéciation est la même que dans nos gammes de concentrations (>0.3 molal). (3) Comprendre la stabilité exceptionnelle du complexe [(Pt/Pd)-HS-S₃] en explorant les liaisons hydrogène intramoléculaires. (4) Etudier la stabilité des complexes Pt(HS)₃⁻ et Pt(HS)₄²⁻ à 450 °C par dynamique moléculaire *ab initio*, alors que le complexe Pt(HS)₂⁰ est connu pour être stable à ces températures d’après des expériences de solubilité (Kokh et al., 2017; Filimonova et al., 2021). Cette étude permettrait de vérifier la validité des modélisations d’étude de stabilité de complexes de Pt à cette température. La présence de contre-ions serait à considérer car des paires d’ions peuvent se former en raison de la faible densité de fluide à cette température (<0.5 g/cm³; e.g., Mei et al., 2014). (5) Etudier la solubilité de Pt et Au à des pH plus basiques (pH≥9) et plus acides (pH≤4) où la présence de nouveaux complexes semblent apparaître d’après certains de nos résultats expérimentaux inédits. De tels complexes se formeraient *a priori* avec le ligand S²⁻ en milieu basique et les degrés d’oxydation plus élevés (Pt^{IV}) pourraient être dominants en milieu acide. (6) Etudier la formation de complexes métalliques avec les ions polysulfures (S_n²⁻, 2≤n≤8). En effet nos résultats en milieu oxydé à 50 °C en solution semblent montrer la présence de complexes autres que [(Pt/Pd)(HS)₄²⁻]. Comme à ces températures le ligand S₃⁻ est négligeable, les ligands polysulfures pourraient être à l’origine du gain de solubilité que nous avons observé.

Les possibilités d’étude sur la mobilité d’autres métaux chalcophiles dans les fluides hydrothermaux riches en soufre sont nombreuses. En effet, les études expérimentales avec le soufre sont les plus délicates à mettre en œuvre et donc beaucoup plus rares que celles consacrées aux autres ligands comme le Cl⁻. De plus, la connaissance récente de l’existence de l’ion S₃⁻ a aussi rebattu les cartes et ouvre un grand nombre de perspectives pour l’étude de la solubilité des métaux chalcophiles en solution. Par exemple, des résultats de solubilité dans le cas du molybdène et du fer ont pu être obtenus dans le cadre de ce travail en marge des résultats sur Pt et Pd.

6.2.2 Molybdène

Tout d’abord dans le cas du molybdène, la solubilité de la molybdénite (MoS₂) a été obtenue au cours des expériences m33, m34 et m35. Ces résultats sont présentés sur la

Figure 6.1. Nos données sont proches des concentrations du complexe $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$ estimées grossièrement dans le travail de Liu et al. (2020) à partir de données de basse température, elles-mêmes estimées par (Erickson et Helz, 2000). Notez que ces concentrations sont bien plus élevées que celles pour les complexes communément considérés que sont les molybdates ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$). Ces résultats expérimentaux sont les premiers à avoir été obtenus dans de tels fluides. Nos concentrations mesurées en milieu sulfate-sulfure en présence de S_3^- tendent à montrer l'existence de complexes mixtes $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-HS-S}_3]$, avec de fortes concentrations observées notamment à pH acide (pH $\leq$ 5 ; Fig. 6.1b). Des données récemment obtenues en réacteur à trempe par Kokh et al. (en préparation) confirment la tendance générale de la

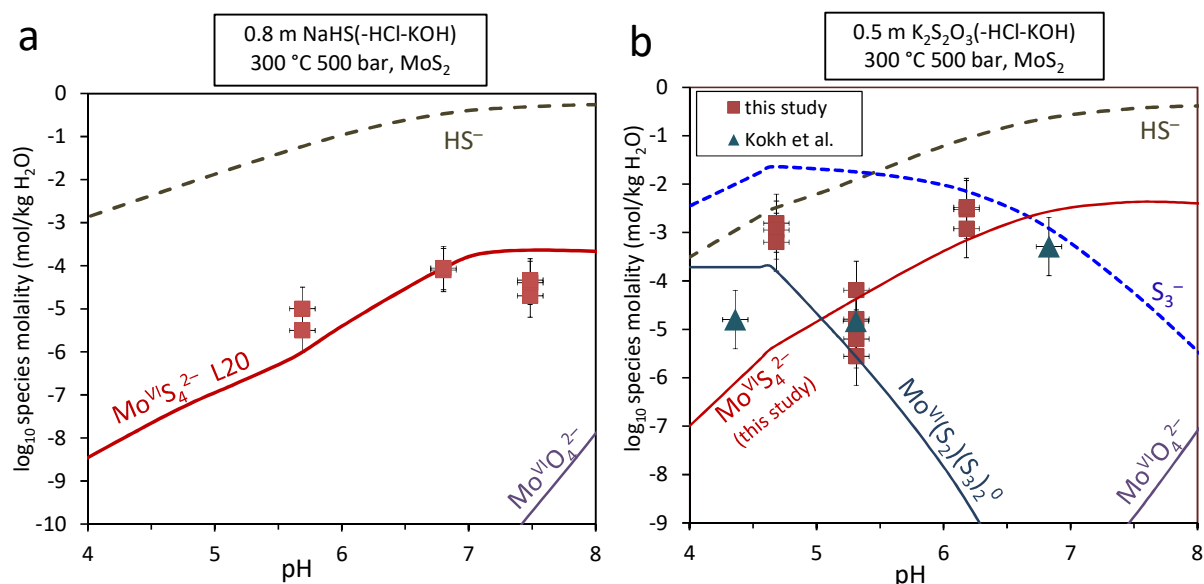


Fig. 6.1. Solubilité de $\text{MoS}_2(\text{s})$ en solution aqueuse de NaHS (a), et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (b), à 300 °C et 500 bar. Les points expérimentaux (symboles) ont été acquis dans la gamme 0.8–1.0 m de soufre (expérience m35) et 0.4–1.0 m de soufre (m33+m34 et expériences effectuées par Kokh et al.) de soufre, pour les différents points expérimentaux en fonction du pH. En comparaison, des concentrations en Mo prédites par les complexes $[\text{Mo-O}]$, les complexes $[\text{Mo-S}]$ sont visiblement majoritaires en solution et expliquent la solubilité. Nos données expérimentales sont en accord avec les prédictions de Liu et al. (2020) en supposant $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$. Néanmoins, des complexes $[\text{Mo-S-S}_3]$ semblent se former à des pH < 5, et les solubilités observées ont été modélisées par le complexe $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{S}_2)(\text{S}_3)_2^0$, qui est une tentative de stœchiométrie. Dans notre cas d'étude les équations et les constantes de réactions obtenues à 300 °C et 500 bar sont : $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_{2(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 0.5 \text{O}_{2(\text{aq})} = \text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$, $\log_{10}K_{\text{Mo},1}=0.8\pm0.6$; $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_{2(\text{s})} + 2 \text{S}_3^- + 2 \text{H}^+ + 0.5 \text{O}_{2(\text{aq})} = \text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_2(\text{S}_3)_2^0 + \text{H}_2\text{O}$, $\log_{10}K_{\text{Mo},2}=25.6\pm1.2$.

solubilité de $\text{MoS}_2(\text{s})$; cependant plus de mesures de solubilité, couplées à la spectroscopie XAS, seront nécessaires pour mieux caractériser la stabilité de ces nouveaux complexes. Néanmoins en présence de S_3^- , cette spéciation n'est qu'une tentative, et des expériences complémentaires doivent être faites pour pouvoir la définir.

6.2.3 Fer

La solubilité de la pyrite FeS_2 a aussi été étudiée plus en détail, après notre observation que l'on a mesuré des concentrations plus importantes que celles prédites thermodynamiquement avec les complexes $[\text{Fe-O-Cl}]$ dans l'expérience m35 (10^{-5} – 10^{-3} m Fe), où les phases solides FeS et FeS_2 étaient présentes. Les complexes soufrés du fer ne sont en effet pas connus en conditions hydrothermales, avec de précédentes études expérimentales effectuées plutôt à basses températures sur ce type de complexe, notamment pour étudier leur rôle dans le cycle biogéochimique à la surface de la terre (Dyrssen, 1985; Morse et al., 1987; Luther, et al., 2003; Rickard and Luther, 2007). Des expériences complémentaires ont donc été effectuées en réacteur à trempe (série d'expériences PA2 et PA3, cf. Chapitre 2) avec des solutions de NaHS (0.7 m) et de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.4–0.5 m) en présence de pyrite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$ (Fig. 6.2). Les complexes $[\text{Fe-Cl-OH}]$ ne sont pas représentés sur la Figure 6.2b car leurs concentrations sont trop faibles ($\leq 10^{-7}$ m). Des complexes mixtes avec les ligands HS^- et S_3^- ont donc pu être mis en évidence. Des modélisations ont été effectuées avec les complexes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})_2^0$ et $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})(\text{S}_3)^0$ pour expliquer les solubilités observées. Des complexes de $\text{Fe}(\text{II})$ sont privilégiés ici étant donné que c'est le degré d'oxydation de Fe dans la pyrite et la stabilité du fer ferreux $\text{Fe}(\text{II})$ est plus grande en milieu hydrothermal (e.g., Pokrovski et al., 2021). Néanmoins, ce ne sont que des tentatives de choix de complexes, et des expériences complémentaires doivent être réalisées pour pouvoir caractériser cette nouvelle spéciation du fer, par des mesures de solubilité en réacteur hydrothermal et par spectroscopie d'absorption X. Une fois que le degré d'oxydation et le nombre de ligands seront mieux connus, des modélisations de dynamique moléculaire pourraient être envisagées par exemple pour étudier la stabilité relative de ces complexes et ainsi mieux caractériser leur spéciation.

Nos données expérimentales directes démontrent donc que la mobilité du fer et du molybdène est largement sous-estimée par les modèles thermodynamiques actuels qui

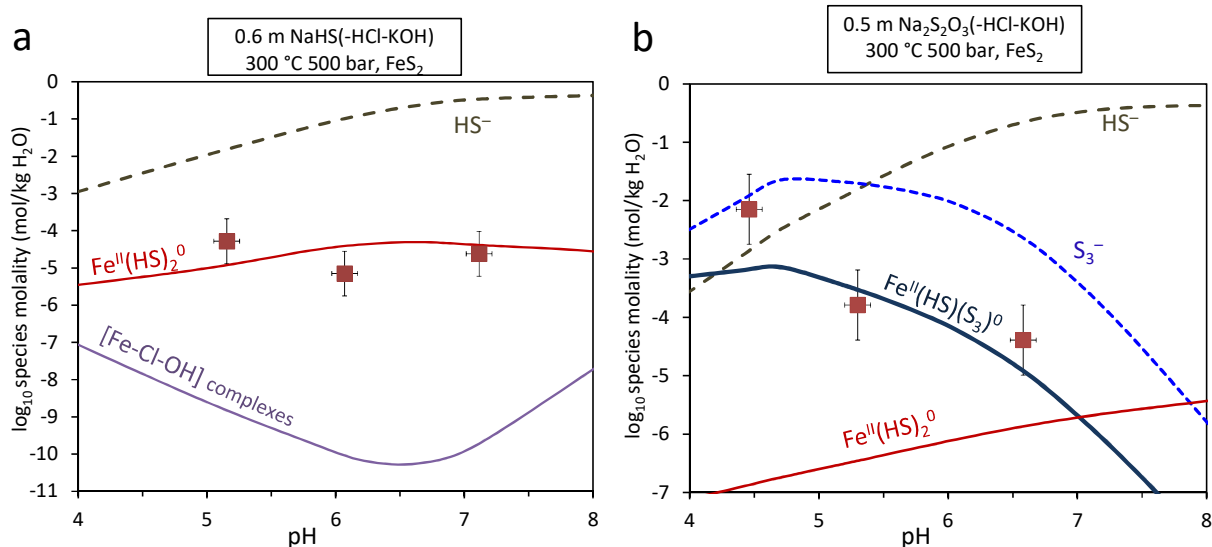


Fig. 6.2. Solubilité de $\text{FeS}_2(\text{s})$ dans une solution aqueuse de NaHS **(a)**, et de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ **(b)**, à 300 °C et 500 bar. Les points expérimentaux (symboles) ont été acquis à 0.6 m de soufre pour les solutions de NaHS , et dans la gamme 0.6–1.0 m S (expériences PA2+PA3) pour les solutions de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en fonction du pH. Les concentrations en Fe prédites par les complexes $[\text{Fe-Cl-OH}]$ (complexes majoritaires $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ à pH acide et $\text{HFe}^{\text{II}}\text{O}_2^-$ à pH basique) sont indiquées par la courbe violette. De nouveaux complexes du type $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HS}]$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HS-S}_3]$ ont dû être considérés pour expliquer les solubilités élevées observées. Dans le cas de la solution de thiosulfate (b), les complexes $[\text{Fe-Cl-OH}]$ ont des concentrations trop faibles pour être reportées sur le graphe ($\leq 10^{-7}$ m Fe). Dans notre cas d'étude les équations de réaction envisagées et les constantes de réactions associées à 300 °C et 500 bar sont : $\text{FeS}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{HS})_2^0 + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{aq})}$, $\log_{10}K_{\text{Fe},1}=0.8\pm 1.0$; $\text{FeS}_{2(\text{s})} + 0.75 \text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{Fe}(\text{HS})(\text{S}_3)^0 + 1.5 \text{H}_2\text{O}$, $\log_{10}K_{\text{Fe},2}=22.3\pm 1.0$.

ignorent les ligands soufrés de ces métaux dans les fluides hydrothermaux. En présence de S_3^- , les deux métaux montrent des solubilités plus élevées que celles dans des solutions d'hydrogénosulfure aux mêmes pH. Ces complexes se forment à pH plus acide où le complexe $[\text{Mo-S-S}_3]$ peut être à des concentrations comparables au complexe $[\text{Mo-S}]$ à pH plus basique. Cette spéciation rappelle le cas de l'or, où les stabilités des complexes $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ et $\text{Au}(\text{HS})(\text{S}_3)^-$ sont comparables (Pokrovski et al., 2015). En revanche, dans le cas de Fe, sa solubilité ressemble plus à celle de Pt et Pd étudiés dans ce travail, avec une stabilité des complexes à S_3^- qui est bien plus importante. Cela pourrait peut-être s'expliquer par le fait qu'il est impossible pour les complexes mixtes de Mo avec les ligands sulfure (S^{2-}) et trisulfure (S_3^-) de former des liaisons hydrogène intramoléculaires, alors que pour les complexes de fer avec les ligands hydrogénosulfure cela est possible avec la présence à la fois de ligands HS^- et S_3^- . Non seulement ces complexes mixtes $[\text{Fe-HS-S}_3]$, mis en évidence expérimentalement pour la 1ère

fois dans notre travail, augmentent la solubilité du fer en milieu hydrothermal, mais ils peuvent aussi contrôler la cinétique de précipitation de la pyrite et le fractionnement isotopique du fer entre minéral et fluide (e.g., Pokrovski et al., 2021). En effet la connaissance de la spéciation chimique des métaux en solution est une information nécessaire pour pouvoir utiliser leurs isotopes stables comme traceurs géochimiques.

6.2.4 *Autres métaux critiques*

Parmi l'ensemble des métaux chalcophiles, le métal qui pourrait présenter une étude complémentaire intéressante, avec la présence potentielle de complexes avec le ligand S_3^- particulièrement stables, serait le rhénium (Re). En effet, ce métal présente au degré d'oxydation +IV une géométrie plan-carré (Brugger et al., 2016), comme les complexes de Pt(II) et Pd(II). Ainsi le Re pourrait présenter le même type de stabilisation que Pt et Pd avec S_3^- , avec par exemple le complexe $Re^{IV}(HS)_2(S_3)_2^0$. Enfin, d'un point de vue plus général sur l'étude de milieux soufrés hydrothermaux, la détermination par dynamique moléculaire de la constante de réaction $H_2S_{(aq)} = HS^- + H^+$ à des températures au-delà de 300 °C, où l'incertitude de cette constante commence à être importante (Suleimenov et Seward, 1997), pourrait fortement aider l'analyse thermodynamique de données de solubilité obtenues à des températures ≥ 300 °C en milieu neutre et basique.

En conclusion, les perspectives qu'offre ce travail de thèse sont nombreuses, notamment par les ouvertures que permettent l'utilisation croisée de différentes méthodes pour l'étude de la mobilité de métaux chalcophiles et la stabilité de leurs complexes soufrés dans de larges gammes de pression et de température. Les complexes soufrés, et en particulier les complexes avec le ligand S_3^- , apparaissent ainsi comme des acteurs majeurs de la mobilité des métaux chalcophiles dans les fluides hydrothermaux, et la formation de leurs gisements associés. La grande stabilité des complexes mixtes avec les ligands HS^- et S_3^- pourrait aussi être utilisée pour des applications non seulement géochimiques, mais aussi chimiques au sens plus large, comme la synthèse hydrothermale de nanoparticules ou de nouveaux matériaux.

Références

- Brugger J., Liu W., Etschmann B., Mei Y., Sherman D. M. and Testemale D. (2016) A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? *Chem. Geol.* **447**, 219–253.
- Dyrssen D. (1985) Metal complex formation in sulphidic seawater. *Mar. Chem.* **15**, 285–293.
- Erickson B. E. and Helz G. R. (2000) Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters:: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1149–1158.
- Filimonova O. N., Tagirov B. R., Zotov A. V., Baranova N. N., Bychkova Y. V., Tyurin D. A., Chareev D. A. and Nickolsky M. S. (2021) The solubility of cooperite PtS(cr) at 25 – 450 °C, Psat – 1000 bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **559**, 119968.
- Gammons C. H. and Bloom M. S. (1993) Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2451–2467.
- Kokh M. A., Akinfiev N. N., Pokrovski G. S., Salvi S. and Guillaume D. (2017) The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 433–466.
- Liu W., Etschmann B., Mei Y., Guan Q., Testemale D. and Brugger J. (2020) The role of sulfur in molybdenum transport in hydrothermal fluids: Insight from in situ synchrotron XAS experiments and molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **290**, 162–179.
- Luther, III G. W., Glazer B., Ma S., Trouwborst R., Shultz B. R., Druschel G. and Kraiya C. (2003) Iron and Sulfur Chemistry in a Stratified Lake: Evidence for Iron-Rich Sulfide Complexes. *Aquat. Geochem.* **9**, 87–110.
- Mei Y., Liu W., Sherman D. M. and Brugger J. (2014) Metal complexation and ion hydration in low density hydrothermal fluids: Ab initio molecular dynamics simulation of Cu(I) and Au(I) in chloride solutions (25–1000°C, 1–5000bar). *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 196–212.
- Morse J. W., Millero F. J., Cornwell J. C. and Rickard D. (1987) The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Sci. Rev.* **24**, 1–42.
- Pan P. and Wood S. A. (1994) Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions: II. Results at 200° to 350°C and saturated vapor pressure. *Miner. Deposita* **29**, 373–390.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Guillaume D., Borisova A. Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A. P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A. M., Boiron M.-C. and Dubessy J. (2015) Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 13484–13489.
- Pokrovski, G. S., Blanchard, M., Saunier, G., & Poitrasson, F. (2021) Mechanisms and rates of pyrite formation from hydrothermal fluid revealed by iron isotopes. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **304**, 281-304.
- Rickard D. and Luther G. W. (2007) Chemistry of Iron Sulfides. *Chem. Rev.* **107**, 514–562.
- Suleimenov O. M. and Seward T. M. (1997) A spectrophotometric study of hydrogen sulphide ionisation in aqueous solutions to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5187–5198.

Annexes : I – X

- I.** Protocole de nettoyage et de traitement chimiques des flacons en PTFE
- II.** Problématiques de dosage des espèces soufrées dans les expériences en réacteur à cellule flexible
- III.** Contrôle du protocole d'évaporation des solutions métalliques lors du traitement à l'eau régale
- IV.** Synthèse du réactif NaHS
- V.** Calcul du nombre optimal de blancs de matrice
- VI.** Calcul des concentrations en métaux dans le cas de faibles concentrations pour l'ICP-MS et l'ICP-OES
- VII.** Choix de la taille de boîte pour les modélisations de dynamique moléculaire
- VIII.** Méthodes de calcul pour l'intégration thermodynamique *ab initio*
- IX.** Fondements théoriques des modélisations en thermochimie
- X.** Calcul des incertitudes pour la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio*

Annexe I : Protocole de nettoyage et de traitement chimiques des flacons en PTFE

Les échantillons prélevés pour mesurer les concentrations des métaux à l'ICP-OES et l'ICP-MS sont versés dans des flacons en PTFE (polytétrafluoroéthylène) de type Savillex® et traités selon un protocole précis basé sur l'attaque acide des solutions. Les flacons en téflon utilisés ont l'avantage d'être inertes chimiquement, hydrophobes (ce qui rend plus facile leur lavage présenté ci-dessous) et résistants à des températures élevées (température de fusion du PTFE : 327 °C). Il est donc possible de les chauffer sans risque jusqu'à 250 °C. Ce protocole avait aussi été utilisé dans la thèse de Kokh (2016) :

- Evaporation de la solution aqueuse : Le pot et son couvercle sont mis à évaporer sous extraction sans ébullition ($T \leq 90\text{ °C}$) jusqu'à l'obtention de sels humides.
- Solubilisation dans l'eau régale : Environ 3 mL d'eau régale (1/3 HNO_3 , 2/3 HCl ; acides ultrapurs) sont ajoutés à chaque pot, puis les pots sont fermés complètement et laissés à réagir entre 2 et 4 heures à une température de 100 °C jusqu'à solubilisation de tous les éléments présents en solution.
- Evaporation de l'eau régale : l'eau régale est mise à évaporer sur une plaque chauffante sous extraction, sans atteindre l'ébullition ($T \leq 90\text{ °C}$), jusqu'à l'obtention d'une goutte de fluide.
- Mélange avec une matrice pour l'analyse : les pots sont alors remplis avec une matrice aqueuse (HCl 0.5 wt%, HNO_3 1.5 wt%) afin de stabiliser les métaux oxydés solubilisés sous forme de complexes chlorurés.

Les Savillex® sont nettoyés de façon ultrapropre pour éviter la pollution en métal entre 2 expériences successives, étant donné que les concentrations dans les pots vont, pour nos échantillons, de 10 ppb à 10 ppm en moyenne. Le protocole de nettoyage est le suivant :

- Nettoyer les traces extérieures faites au marqueur à l'éthanol,
- Rincer 3 fois à l'eau MQ en enlevant les traces résiduelles avec chiffon microfibres,
- Frotter avec chiffon microfibre imbibé d'acétone le reste des traces,
- Rincer à l'eau MQ.
- Ajouter ¼ d'eau régale (1/3 HNO_3 ; 2/3 HCl) dans les Savillex® et les placer sur une plaque chauffante à 120 °C pendant 1 journée ou 1 nuit, sans serrer le bouchon pour ne pas déformer les pots sous la pression,
- Vider l'eau régale puis rincer 3 fois à l'eau MQ,
- Faire chauffer les Savillex® une journée ou une nuit avec de l'eau MQ (remplis au 9/10ème),
- Rincer à l'eau MQ, puis les remplir d'eau MQ pour la conservation.

Annexe II : Problématiques de dosage des espèces soufrées dans les expériences en réacteur à cellule flexible

Les limites rencontrées pour la quantification du soufre réduit S(-II) dans le fluide réactionnel pour les expériences m33 et m34, qui présentent un équilibre sulfate/sulfure, provient de différences qui ont pu être observées entre la concentration théorique calculée avec le code de calcul d'équilibre chimique HCh (Shvarov, 2008) pour les sulfures, et les concentrations réelles mesurées par dosage, que ce soit avec le diiode (I_2) et l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$; noté ZnAc) ou de cadmium ($Cd(CH_3COO)_2$; noté CdAc) (Tableau A.1). Les dosages des ions sulfures sont effectués de 2 manières distinctes en fonction de ces 2 composés : 1) par le diiode I_2 pour doser le soufre réduit (sulfures + polysulfures) ; 2) par l'acétate de zinc ou de cadmium pour doser le sulfure d'hydrogène H_2S . Néanmoins des différences sont observées à 2 niveaux entre ces deux dosages : 1) une différence entre le dosage avec I_2 qui donne des concentrations souvent plus grandes qu'avec ZnAc ou CdAc ; 2) un sous-dosage systématique par ces méthodes par rapport aux teneurs de H_2S selon les prévisions HCh.

Dans le cas du dosage avec I_2 , en comparaison de celui avec ZnAc ou CdAc, la présence éventuelle de polysulfures (S_n^{2-} ($n \geq 2$)) pourrait expliquer cet écart de concentration, car le diiode réagit aussi avec les polysulfures, alors que l'acétate de zinc est sélectif et réagit uniquement avec le sulfure d'hydrogène. Avec les prédictions de concentrations obtenues avec HCh, les concentrations en soufre réduit sont la somme des concentrations en H_2S , HS^- et $NaHS$ au sein du fluide. Les concentrations en polysulfure prédites avec HCh apparaissent toujours très faibles dans nos conditions expérimentales ($< 10^{-5}$ mol.kg soln $^{-1}$; Barré et al., 2017). Néanmoins les données thermodynamiques utilisées ici ne sont pas bien connues dans les conditions de température et de pression de nos expériences (300 °C, 500 bar), ce qui ne permet pas de garantir un calcul précis, car les valeurs thermodynamiques de ces espèces sont déduites de données obtenues entre 25 et 53 °C et extrapolées à haute température (Kamyshny et al., 2004, 2007; Barré et al., 2017; Steudel et Chivers, 2019).

Une autre explication des différences observées entre nos dosages expérimentaux et les concentrations prédites par HCh pourrait être une oxydation de soufre sous forme sulfure S(-II) en soufre moléculaire S^0 :

$$C(S^0) = C(S_{tot}) - C(S_{sulfure}) - C(S_{sulfate}) \quad (A. 1)$$

Tableau A.1. Les résultats de dosage du soufre lors des expériences m33 et m34 (300 °C, 400–600 bar), où la différence entre le soufre total dosé et les ions sulfates dosés ($S_{\text{tot}} - S_{\text{sulfates}}$) est supérieure au soufre réduit dosé.

#	S_{tot} (dosage ICP-OES), mol/kg soln	S_{sulfates} (dosage HPLC), mol/kg soln	S_{red} (titrage CdAc/ZnAc), mol/kg soln	S_{red} (titrage I_2), mol/kg soln	$S_{\text{red,HCh}}$ (HCh), mol/kg soln	$S_{\text{tot}} - S_{\text{sulfates}}$, mol/kg soln mesuré	$S_{\text{exp}}^0 = S_{\text{tot}} - (S_{\text{sulfates}} + S_{\text{red,mean}})$, mol/kg soln	$S_{\text{exp}}^0/S_{\text{tot}}$
#m33, solution initiale $K_2S_2O_3$ (0.48), pH = 5.3								
1	0.97	0.40	0.28	0.20	0.40	0.56	0.32	0.33
2	0.98	0.44	0.25	0.30	0.40	0.54	0.26	0.27
<i>Injection $K_2S_2O_3$ (0.48), pH=5.3</i>								
3	1.11	0.42	0.26	0.26	0.40	0.69	0.43	0.39
4	1.15	0.38	–	0.18	0.40	0.76	0.58	0.51
<i>Injection eau Mili-Q : $K_2S_2O_3$(0.31), pH=5.3</i>								
5	0.62	0.28	0.21	0.20	0.27	0.34	0.13	0.22
6	0.64	0.27	0.22	0.21	0.27	0.37	0.15	0.24
7	0.60	0.26	0.21	0.17	0.27	0.33	0.15	0.25
<i>Injection eau Mili-Q : $K_2S_2O_3$(0.21), pH=5.4</i>								
8	0.42	0.19	0.14	0.18	0.19	0.24	0.08	0.18
9	0.42	0.19	0.16	0.14	0.19	0.23	0.09	0.20
10	0.38	0.22	0.15	0.14	0.19	0.17	0.02	0.6
#m34, solution initiale NaHS (0.96), H_2S(0.02), pH = 8.2								
1	1.06	0.01	–	–	0.96	1.06	–	–
2	1.06	0.01	0.77	0.84	0.96	1.06	0.26	0.24
3	0.98	–	0.74	1.05	0.96	0.98	–	–
4	1.06	0.01	0.77	0.62	0.96	1.05	0.35	0.33
<i>Injection HCl : NaHS(0.78), H_2S(0.01), HCl(0.36), pH=6.6</i>								
5	0.88	0.00	0.64	0.71	0.79	0.88	0.21	0.24
6	0.84	0.00	0.53	0.80	0.79	0.84	0.17	0.20
7	0.84	0.00	0.62	0.73	0.79	0.84	0.16	0.19
<i>Injection H_2O_2 + NaOH : NaHS(0.62), H_2S(0.01), HCl(0.28), H_2O_2(0.84), NaOH(0.20), pH=6.2</i>								
8	0.68	0.19	0.30	0.36	0.39	0.49	0.16	0.24
9	0.68	0.19	0.31	0.36	0.39	0.49	0.16	0.23
10	0.66	0.19	0.26	0.37	0.39	0.47	0.16	0.24
<i>Injection HCl : NaHS(0.51), H_2S(0.01), HCl(0.36), H_2O_2(0.69), NaOH(0.17), pH=4.6</i>								
11	0.55	0.14	0.22	0.24	0.30	0.40	0.18	0.32
12	0.52	0.15	0.20	0.25	0.30	0.37	0.15	0.29
13	0.53	0.15	0.20	0.23	0.30	0.38	0.17	0.32

‘–’ non mesuré ; $S_{\text{red,mean}}$ est la moyenne entre S_{red} (titrage I_2) et S_{red} (titrage CdAc/ZnAc) ; les concentrations sont toutes en mol/kg soln.

Une valeur particulièrement intéressante à regarder est le ratio $C(S^0)/C(S_{\text{tot}})$, car il nous indique le pourcentage de S^0 dans le système, alors que cette espèce ne devrait pas exister dans notre cas à 300 °C et 500 bar, étant donné qu'elle présente un indice de saturation négatif ($\Omega < -0.3$). Le ratio $C(S^0)/C(S_{\text{tot}})$ est de $\sim 0.3 \pm 0.1$, et n'a pas tendance à diminuer dans les solutions expérimentales plus diluées en soufre. Cette absence de diminution des quantités de S^0 avec la dilution en soufre prouve que ce soufre S^0 ne provient pas d'une espèce de polysulfures S_n ($n \geq 2$) qui se formerait à haute température et qui serait responsable de cet écart expérimental/théorie.

L'explication la plus probable serait alors la précipitation de soufre élémentaire $S^0_{(s)}$ dans le fluide durant le prélèvement dans le tube et l'ampoule, et avant que celui-ci puisse être dosé. Un refroidissement du fluide a lieu dans le tube de prélèvement lors de l'échantillonnage, car le tube est à l'extérieur du réacteur. Or cette baisse de température diminue drastiquement la solubilité du soufre en solution et provoque la formation de soufre élémentaire. En effet la modélisation par le programme HCh du fluide expérimental à 140 °C donne des concentrations en sulfure ($H_2S + HS^- + NaHS$) similaires à celles mesurées expérimentalement, et prédit la précipitation de S^0 dans les mêmes proportions que celles que l'on observe. De plus, la concentration en S^0 n'est pas dépendante de la taille de l'ampoule utilisée pour le dosage. Ceci montre que le refroidissement a lieu très rapidement dans le tube, sans que la durée et le volume de prélèvement puissent influencer cette précipitation. Ce gradient de température au cours du prélèvement n'est cependant pas un problème pour la mesure de solubilité des métaux. Cet « artefact » de formation du soufre élémentaire lors du prélèvement n'influence cependant pas la teneur en soufre total ni les concentrations des métaux mesurées dans l'ampoule, car le transfert du fluide se fait de manière complète, sans aucune perte de son contenu. Cette analyse montre néanmoins que la spéciation chimique du soufre dans les fluides hydrothermaux à hautes T - P ne peut être étudiée qu'en *in situ* et que le refroidissement d'une solution soufrée, même le plus rapide possible, peut significativement modifier sa spéciation d'origine.

Annexe III : Contrôle du protocole d'évaporation des solutions métalliques lors du traitement à l'eau régale

Les sels métalliques peuvent s'avérer volatils lorsque ceux-ci sont chauffés à sec. Or, le traitement chimique des échantillons du Coretest® fait intervenir une étape d'évaporation de l'eau régale (cf. Annexe I) qui présente un risque d'évaporation de sels des métaux à étudier. Un test d'évaporation de ces chlorures métalliques a donc été effectué afin de contrôler la perte qu'une éventuelle évaporation trop longue entraînerait sur nos échantillons. La volatilité de ces sels de métaux qui est inconnue dans la littérature est testée ici sur une plaque chauffante à 140 °C pendant des durées variables (Fig. A.1). Des tests ont ainsi été effectués à partir de solutions modèles dont la concentration initiale est connue, et qui ont été traitées selon le même protocole que nos échantillons expérimentaux, en laissant : 1) une goutte résiduelle dans le pot pour éviter une évaporation à sec ; 2) le pot évaporer à sec pendant 30 minutes ; 3) le pot évaporer à sec pendant 2h30. Les solutions ont ensuite été dosées selon le même protocole que pour les échantillons de l'expérience m34 à l'ICP-OES ; et les résultats sont présentés sur la figure A.1 et ils montrent qu'une éventuelle évaporation à sec de nos sels métalliques n'a pas d'impact significatif sur le dosage des métaux.

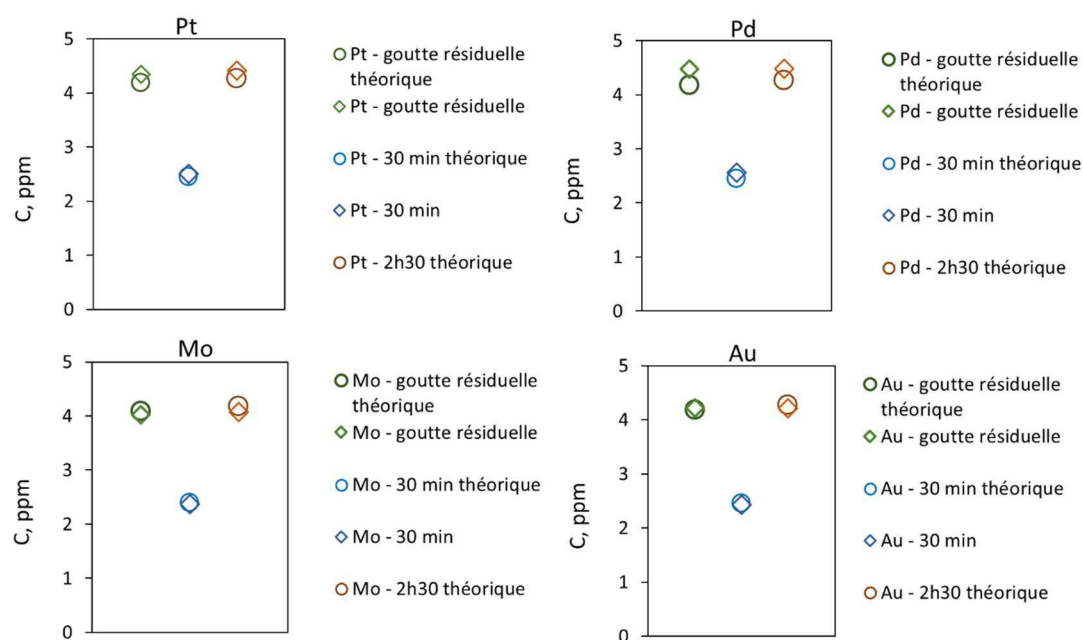


Fig. A.1. Concentrations mesurées en Mo, Pd, Pt et Au après la chauffe de leurs chlorures à 140 °C dans différentes conditions. Les résultats donnent un écart faible (<10%) entre la concentration en métaux théorique s'il n'y a pas d'évaporation des sels métalliques et la concentration mesurée. Il apparaît donc que ces sels ne sont pas volatils aux températures et durées du traitement de nos échantillons.

Annexe IV : Synthèse du réactif NaHS

La synthèse de l'hydrogénosulfure de sodium NaHS a été réalisée au service de chimie de l'ESRF. Cette synthèse utilise une solution de soude NaOH à 1 ou 2 M, dans laquelle du H₂S est mis à barboter pendant environ 30 minutes afin de dissoudre le sulfure sous forme ionique HS⁻. Le montage expérimental est présenté sur la Fig. A.2. La réaction a lieu dans une bouteille placée dans un bac rempli d'eau glacée (en vert sur la photo) car la réaction est exothermique. La solution est saturée en H₂S afin de se rapprocher d'un pH de 7 car on a alors une quantité équivalente de H₂S et de HS⁻ avec le pH proche du pK(25 °C)(H₂S/HS⁻)=7.0. Une fois synthétisée, la solution évolue au cours du temps à la moindre source d'oxydation et passe d'un aspect complètement translucide incolore à un aspect jaune translucide de plus en plus marqué au cours du temps. Cette teinte correspond à l'apparition de polysulfures dans la solution. Comme H₂S présente une toxicité élevée, et qu'il est légèrement plus dense que l'air à 25 °C ($\rho(\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})})=1.36 \text{ kg.m}^{-3} > \rho(\text{air})=1.29 \text{ kg.m}^{-3}$), celui-ci peut risquer de retomber si l'aspiration de la sorbonne s'arrête : il est donc important de le piéger chimiquement. Pour ce faire, deux bouteilles secondaires sont remplies de sel de Mohr [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O] afin de piéger l'excédent de H₂S sous forme de FeS par réaction entre les ions Fe²⁺ et les ions HS⁻ selon la réaction : $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{FeS} + 2 \text{H}^+$.



Fig. A.2. Montage expérimental de synthèse de solutions de NaHS. Le flacon central contient la solution de NaOH dans laquelle on fait barboter du H₂S provenant de la bouteille de gaz (à droite). En sortie du montage (à gauche sur la photo) on peut voir deux flacons contenant du sel de Mohr. Entre ces flacons se trouvent des flacons de « garde » qui évitent des retours de fluide par aspiration, que ce soit dans le flacon réactionnel ou dans la bouteille de gaz.

Annexe V : Calcul du nombre optimal de blancs de matrice

Lors de mesures analytiques, deux valeurs essentielles peuvent être définies : la limite de détection (LDD) et la limite de quantification (LDQ). La LDD correspond à la concentration la plus basse mesurable d'un composé dans un échantillon et la LDQ correspond à la concentration la plus basse à partir de laquelle il est possible de quantifier cette concentration. Ces paramètres peuvent être définis à partir de données statistiques obtenues à partir de blancs de matrice (composés uniquement de la matrice d'analyse), et plus le nombre de blancs utilisé est important, plus la valeur de la LDQ diminue. Un nombre de blancs de matrice optimal a donc été déterminé pour les mesures à l'ICP-OES. Il est possible de définir ces deux grandeurs à partir du formalisme défini dans Carré et al. (1997), avec le paramètre k :

$$k = \frac{\sqrt{1+1/n}}{RSD}, \text{ où } n \text{ est le nombre d'échantillons de blancs analytiques, et la } RSD \text{ (Relative Standard Deviation) est définie comme : } RSD = \sigma/\mu, \text{ où } \sigma \text{ est l'écart type de la série de mesures et } \mu \text{ la valeur moyenne de la série de mesures.}$$

Pour la LDD, la valeur de $k=3$ est définie usuellement afin d'avoir une $RSD < 0.5$. Pour la LDQ, on a $k \sim 20$ afin d'avoir une $RSD < 0.05$, mais sa valeur dépend du nombre de blancs choisis. On considère dans un premier temps une valeur de $k=21$ qui donne une $RSD < 0.05$ avec 10 blancs. Si on trace la courbe représentant l'écart entre la RSD calculée au n -ième échantillon et la RSD calculée au $(n+1)$ -ième échantillon de blanc (Fig. A.3), on peut voir que pour $n \geq 4$ cet écart ne diminue que faiblement à chaque ajout d'un blanc. La valeur de $n=4$ est donc choisie comme nombre de blancs optimal pour nos analyses, avec : $k=3$ pour le calcul de la LDD, et $k=23$ pour le calcul de la LDQ.

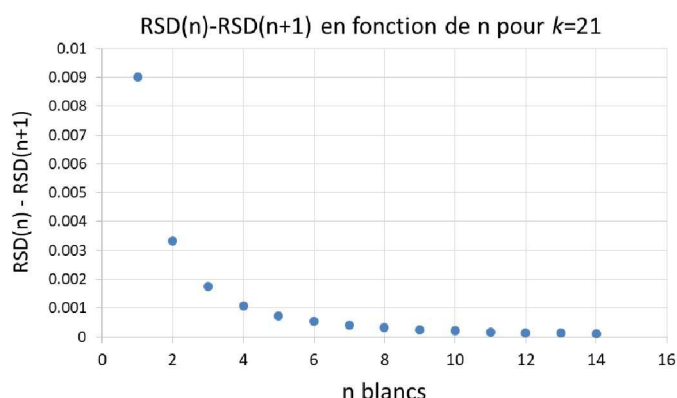


Fig. A.3. Evolution du gain de la déviation standard relative RSD en fonction de nombre de blancs analysés.

Annexe VI : Calcul des concentrations en métaux dans le cas de faibles concentrations pour l'ICP-MS et l'ICP-OES

Lors du dosage des éléments métalliques à l'ICP-OES, il arrive que les concentrations mesurées soient inférieures aux limites de quantification, tout en étant supérieures aux limites de détection. Dans ce cas-là un calcul spécifique permet de déterminer, à l'aide des blancs expérimentaux, la concentration de ces échantillons. Pour le dosage à l'ICP-MS, la méthode suivante est systématiquement appliquée pour calculer les concentrations des éléments dosés. Lors de la séquence de dosage à l'ICP-MS, un blanc expérimental est passé tous les 4 échantillons dosés, et un standard et un blanc matrice tous les 15 échantillons. Ce sont ces valeurs qui sont utilisées pour le calcul des concentrations afin d'éviter d'éventuelles dérives de l'appareil. La formule de calcul des concentrations s'écrit :

$$C = C_{\text{stand}} \frac{I_{\text{ech}} - I_{\text{blanc expérimental}}}{I_{\text{stand}} - I_{\text{blanc matrice}}} \quad (\text{A. 2})$$

où C_{stand} est la concentration de l'élément dans l'étalon le plus faiblement concentré, I_{ec} est l'intensité du signal de l'élément dosé dans l'échantillon, I_{stand} est l'intensité du signal de l'élément dosé dans l'étalon, $I_{\text{blanc expérimental}}$ est l'intensité du signal de l'élément dosé dans le blanc expérimental, $I_{\text{blanc matrice}}$ est l'intensité du signal de l'élément dosé dans la matrice.

Annexe VII : Choix de la taille de boîte pour les modélisations de dynamique moléculaire

Le choix de la taille de la boîte de modélisation permet de définir la densité du fluide et donc la pression, afin de se placer dans des conditions de densité proches d'un fluide hydrothermal. C'est avec l'aide du module SOWAT (Driesner, 2007; Driesner et Heinrich, 2007) que la densité du fluide dans la boîte est calculée, en assimilant l'atome de platine Pt à un atome de sodium Na. En effet, comme dans la boîte le platine est présent en quantité équivalente au soufre, alors que dans les solutions expérimentales ses concentrations sont trop faibles ($<10^{-4}$ mol/kg soln) pour que sa présence puisse influencer sur la densité du fluide, on remplace Pt par Na dans le calcul de la densité du fluide pour se placer dans des conditions de densité des molécules d'eau comparables à nos expériences. Pour le calcul de la densité du fluide, on considère donc que la boîte est remplie de : 128 H₂O, 1 Na, et x HS + (4-x) H₂O avec $1 \leq x \leq 4$ dans le cas des modélisations avec les complexes Pt(HS)_x(H₂O)_{4-x}. Pour l'exemple développé ici on prend le cas où x=4, ce qui donne une concentration en sels (Na + 4 HS) par rapport à la solution tel que :

$$C_{\text{Na(HS)}_4} (g/kg \text{ soln}) = \frac{4 * M(\text{HS}) + M(\text{Na})}{128 * M(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{A. 3})$$

A partir de cette concentration, le modèle SOWAT nous donne une estimation de la densité du fluide ρ à 300 °C et 500 bar. La largeur de la boîte peut alors être déterminée avec l'équation suivante :

$$L (nm) = \left(\frac{4 * M(\text{HS}) + M(\text{Na}) + 128 * M(\text{H}_2\text{O})}{1000 * N_A * \rho_{300^\circ\text{C}, 500\text{bars}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A. 4})$$

Sa variation en fonction de la pression est d'environ 0.5% autour de la valeur des 500 bar pour la boîte à 300 °C, avec 128 H₂O et Na + 4 HS :

300 °C	400 bar	500 bar	600 bar
L (Å)	17.04	16.97	16.81

La même taille de boîte de 16.97 Å est utilisée pour toutes nos modélisations.

Annexe VIII : Méthodes de calcul pour l'intégration thermodynamique *ab initio*

Dans cette annexe est présenté le développement théorique des méthodes de calcul des constantes de formation des complexes à partir des données obtenues par la méthode de l'intégration thermodynamique *ab initio*. Dans un premier temps, une nouvelle approche développée et utilisée dans ce travail de thèse est présentée (approche n°1). Dans un deuxième temps, l'approche communément utilisée jusqu'à présent dans la littérature est présentée (Mei et al., 2013, 2015a, 2015b, 2016, 2020; approche n°2). Enfin, dans un dernier temps, ces deux méthodes sont comparées et l'avantage de notre méthode est discuté.

Approche n°1 : méthode de calcul développée et utilisée dans ce travail :

Nous présentons brièvement ici le développement de la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio*. Dans notre nouvelle méthode, la détermination de la constante de réaction est indépendante du volume accessible pour les espèces libres, contrairement à l'approche théorique de Mei et al. (2013), couramment utilisée dans la littérature. Cette indépendance du volume accessible permet des calculs plus représentatifs de l'énergie des systèmes, qui avait tendance à être surestimée dans l'approche de Mei et al. (2013).

Nous considérons tout d'abord l'expression de la constante de réaction de la réaction générale $A+B=AB$, à partir de la détermination de l'énergie libre ($A_m(r)$) d'une paire d'atomes AB en fonction de la distance r entre A et B. Cette valeur correspond au gain d'énergie libre du système lorsque la paire d'atomes est amenée d'une grande distance, où A et B n'interagissent pas et où la liaison A-B peut être considérée comme "rompue", à une plus petite distance r . L'énergie libre est donc égale au travail réversible de la force $\langle f(r) \rangle$ d'une distance « infinie » à une distance r :

$$A_m(r) = - \int_r^{+\infty} \langle f(r') \rangle dr' \quad (\text{A. 5})$$

Pour dériver la constante de réaction, nous supposons la validité de la loi d'action de masse lorsqu'elle est appliquée à une dilution infinie. Dans la limite de faible concentration, la concentration des particules B autour d'une particule A à la distance r , $c_B(r)$, est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$c_B(r) = c_B^\infty e^{-\beta A_m(r)} \quad (\text{A. 6})$$

où $\beta = 1/k_B T$, k_B est la constante de Boltzmann, et c_B^∞ est la concentration globale des particules B. Les particules B qui forment le complexe AB sont celles qui se trouvent dans un rayon de coupure r^* . Le nombre de complexes AB, N_{AB} , est donc lié au nombre total de particules A, N_A^{tot} , comme suit :

$$N_{AB} = N_A^{tot} \int_{r=0}^{r^*} c_B^\infty e^{-\beta A_m(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{A. 7})$$

On introduit la molarité des trois espèces A, B et AB, respectivement $[A]$, $[B]$ et $[AB]$, avec $[X] = C_X^\infty / c^\ominus$, où $c^\ominus$ est la concentration standard de 1 mol/L. L'équation (A.6) peut alors s'écrire comme suit :

$$[AB] = [A]_{tot} [B] \times c^\ominus \int_{r=0}^{r^*} e^{-\beta A_m(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{A. 8})$$

En adoptant la loi d'action de masse dans sa limite de faible concentration, pour laquelle $[A] \approx [A]_{tot}$, nous pouvons définir la constante de réaction $K(T, P)$ comme :

$$K(T, P) = \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} c^\ominus \int_{r=0}^{r^*} e^{-\beta A_m(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{A. 9})$$

où γ_X est le coefficient d'activité de l'espèce X. Pour évaluer cette intégrale, nous avons besoin de connaître l'énergie libre $A_m(r)$ autour de sa valeur minimale à la distance d'équilibre r_{eq} , dans une fenêtre énergétique de l'ordre de $k_B T$. Nous modélisons $A_m(r)$ par un terme $\Delta_r A$ qui représente le gain d'énergie libre du système AB lié à la distance d'équilibre $r = r_{eq}$ par rapport au système séparé A + B. A ce terme s'ajoute l'énergie d'un ressort de raideur k (Ramachandran et al., 2008), autour de la position d'équilibre entre A et B, à une distance r_{eq} . L'énergie libre $A_m(r)$ pour une paire contrainte à une distance Pt-S égale à r est alors modélisée comme :

$$A_m(r) \approx \Delta_r A + \frac{1}{2} k (r - r_{eq})^2 \quad (\text{A.10})$$

La constante de rigidité k définit statistiquement le volume accessible à la particule B liée à la particule A, par rapport à l'agitation thermique. L'intégration de l'équation (A.9) donne :

$$K(T, P) = c^\ominus \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} e^{-\beta \Delta_r A} 4\pi r_{eq}^2 \sqrt{\frac{2\pi RT}{k}} \quad (\text{A. 11})$$

L'équation (A.11) permet de déterminer les constantes de réactions K_x ($\text{Pt}(\text{HS})_{x-1}^{3-x} + \text{HS}^- = \text{Pt}(\text{HS})_x^{2-x}$; $1 \leq x \leq 4$) à partir des valeurs de $\Delta_r A$ et k .

Approche n°2 : méthode adaptée de Mei et al. (2013), non utilisée dans ce travail :

Nous allons présenter ici l'autre approche théorique utilisée dans la littérature, utilisée dans les travaux de Mei et al. (2013, 2015a, 2015b, 2016, 2020), dans le but de la comparer avec notre méthode. Les calculs de $\log K_x(T, P)$ se font en plusieurs étapes, qui incluent les calculs de $\Delta_r G(T, P)$ (l'énergie de Gibbs de la réaction), $\Delta_r G^{\theta, c}(T, P)$ (l'énergie de Gibbs de la réaction à dilution infinie, en assumant les coefficients d'activités égaux à 1), et $\Delta_r G^\theta(T, P)$ (l'énergie de Gibbs de la réaction à dilution infinie, en prenant en compte les concentrations et les coefficients d'activité des espèces). La constante $K_x(T, P)$ est obtenu grâce à la relation :

$$\Delta_r G^\theta(T, P) = -RT \ln(K_x) \quad (\text{A. 12})$$

où R est la constante du gaz parfait, et T est la température en Kelvin.

Détaillons les étapes de calcul pour obtenir successivement $\Delta_r G(T, P)$, $\Delta_r G^{\theta, c}(T, P)$ et $\Delta_r G^\theta(T, P)$. Le calcul de $\Delta_r G(T, P)$ utilise la différence d'énergie lors de la réaction d'échange de ligand, notée $\Delta_r A_{a \rightarrow b}$, qui est obtenue par l'intégration, en fonction de la distance, de la force moyenne $f(r)$ à une distance r donnée :

$$\Delta_r A_{a \rightarrow b} = - \int_a^b \langle f(r) \rangle dr \quad (\text{A. 13})$$

où $a = r_{eq}$ est la distance à l'équilibre, et b est la distance à partir de laquelle le ligand est libéré de l'interaction avec le métal. En effet, cette énergie est reliée à l'énergie de Gibbs standard telle que :

$$\Delta_r G = \Delta_r A_{a \rightarrow b} + V \int_{p_0}^p dp \quad (\text{A. 14})$$

où V est le volume de la boîte accessible à la particule. Il est assumé dans la méthode des travaux de Mei et al. que les changements de pression à volume V fixés peuvent être négligés. En effet, les changements apparents de volume partiel molaire donnent une contribution

énergétique négligeable (<0.01 pour le logK) selon leurs études, ce qui nous donne une relation directe entre l'énergie de Gibbs et la force déterminée par les calculs de dynamique moléculaire :

$$\Delta_r G \approx - \int_a^b \langle f(r) \rangle dr \quad (\text{A. 15})$$

Le calcul de $\Delta_r G^{\theta,c}(T, P)$ nécessite une précision importante comparée aux travaux de Mei et al.. Effectivement, une particularité de l'étude de Mei et al. (2015a), qui nous intéresse en particulier étant donné qu'elle s'intéresse aux complexes [Pd-HS], est l'utilisation d'une boîte contenant 55 molécules d'eau pour 1 atome de métal, ce qui équivaut à une boîte contenant environ 1 kg d'eau pour 1 mol de métal :

$$\begin{aligned} m_{H_2O} &= n_{H_2O}(\text{mol}) * M_{H_2O}(\text{g. mol}^{-1}) \\ &= n_{Pt}(\text{mol}) * N_{H_2O}(\text{par boîte}) * M_{H_2O}(\text{g. mol}^{-1}) \\ &= 1 * 55 * 18.015 = 990 \text{ g} \end{aligned} \quad (\text{A. 16})$$

Ainsi lorsque la boîte de modélisation ne contient pas initialement d'ions HS⁻/Cl⁻ libres :

$$\Delta_r G(T, P) \approx \Delta_r G^{\theta,c}(T, P) \quad (\text{A. 17})$$

Néanmoins, comme dans notre étude on n'a pas 55 molécules d'eau mais 128, on ne peut pas appliquer directement cette approximation. Si on considère l'énergie libre de Gibbs à une dilution infinie, en prenant des coefficients d'activité égaux à 1, on obtient pour la réaction A+B=C:

$$\Delta_r G^{\theta,c}(T, P) = \Delta_r G + RT \ln \frac{(C_A/C_0) \cdot (C_B/C_0)}{(C_C/C_0)} \quad (\text{A. 18})$$

où C_0 est la concentration de référence prise égale à 1 mol/L. Quand le ligand HS⁻ est initialement à la distance r_{eq} (distance à l'équilibre sans contrainte), il n'y a que le complexe Pt(HS)_x^{2-x} dans la boîte et (A. 18) devient :

$$\Delta_r G^{\theta,c}(T, P) = \Delta_r G + RT \ln \frac{1}{(C_C/C_0)} \quad (\text{A. 19})$$

où C_c est la concentration initiale de Pt(HS)_x^{2-x} dans la boîte. Dans le cas de l'étude de Mei et al. (2015a), comme il y a un atome de Pt pour 55 molécules d'H₂O, on a l'approximation suivante :

$$C_c \approx c^\ominus \approx 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{A. 20})$$

Néanmoins, comme dans notre cas on a 1 Pt pour 128 molécules de H₂O, on a :

$$C_c = \frac{55}{128} C_0 \approx \frac{C_0}{2.3} \quad (\text{A. 21})$$

Ainsi l'équation (A. 19) devient :

$$\Delta_r G^{\theta,c}(T, P) = \Delta_r G + RT \ln(2.3) \quad (\text{A. 22})$$

Le terme supplémentaire $RT \ln(2.3)$ ajoute 4.0 kJ/mol pour chaque réaction comparé à la boîte utilisé dans Mei et al. (2015a) par exemple, avec 55 molécules d'eau, ce qui ajoute donc environ -0.37 à chaque valeur de $\log K_x$.

Le calcul de $\Delta_r G^\theta(T, P)$ prend en compte les coefficients d'activité des ions en solution qui sont assez éloignés de 1 étant donné la forte concentration ionique en solution.

Si on considère toujours la réaction $A + B = C$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\theta(T, P) &= \Delta_r G + RT \ln \frac{\gamma_A(C_A/C_0) \cdot \gamma_B(C_B/C_0)}{\gamma_C(C_C/C_0)} \\ &= \Delta_r G^{\theta,c}(T, P) + RT \ln \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_C} = -RT \ln(K_x(T, P)) \end{aligned} \quad (\text{A. 23})$$

On obtient alors une expression de $\Delta_r G^\theta(T, P)$ puis de $\log K_x(T, P)$ dans notre cas:

$$K_x(T, P) = \exp\left(\frac{\int_a^b \langle f(r) \rangle dr}{RT}\right) \frac{\gamma_C}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \frac{1}{2.3} \quad (\text{A. 24})$$

Lien théorique entre les 2 méthodes : méthode de physique statistique et méthode thermodynamique

Si on ne prend pas en compte le terme entropique dans notre méthode, on peut relier théoriquement notre approche de physique statistique (Approche n°1) à l'approche par la thermodynamique modifiée (Approche n°2). Si nous reprenons notre modèle d'après l'équation (A. 24) sans prendre en compte le terme de l'énergie du ressort (en forçant le terme $k(r - r_{eq})^2$ à être égal à 0), avec le volume v accessible à la particule que l'on peut définir comme la taille totale de la boîte v_{box} , on a :

$$K(T, P) = \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} c^\ominus \int_{r=0}^{r^*} e^{-\beta A_m(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{A. 25})$$

$$A_m(r) \approx \Delta_r A_{a \rightarrow b} \quad (\text{A. 26})$$

$$\Delta_r A_{a \rightarrow b} = - \int_a^b \langle f(r) \rangle dr \quad (\text{A. 27})$$

Si on considère 1 mol de métal, la concentration standard $c^\ominus$ correspond au cas où la boîte contient 55 molécules d'eau (1 mol/L de métal), et l'intégrale sur le volume de notre boîte correspond à l'inverse de la concentration rapportée à 128 molécules d'eau. On peut donc considérer l'égalité suivante :

$$c^\ominus \int_v 4\pi r^2 dr = \frac{55}{128} = \frac{1}{2.3} \quad (\text{A. 28})$$

Nous retrouvons alors la même expression que celle trouvée par la méthode de Mei et al., avec l'espèce AB dans notre étude qui correspond à l'espèce C dans la méthode de Mei et al. :

$$K(T, P) = \exp\left(\frac{\int_a^b \langle f(r) \rangle dr}{RT}\right) \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \frac{1}{2.3} \quad (\text{A. 29})$$

Nous avons donc montré le lien théorique entre les 2 méthodes qui utilisent deux approches différentes, mais aussi mis en évidence l'oubli de la prise en compte du volume accessible aux espèces libres dans l'approche des études de Mei et al. Même s'il est précisé dans l'étude de Mei et al. (2020) que l'entropie totale est censée être prise en compte dans le calcul de $\Delta_r A$ en raison du temps laissé à la simulation d'atteindre toutes les configurations possibles, nous pensons d'après notre approche théorique que ce n'est pas le cas et qu'un terme doit être ajouté provenant de la contrainte de la distance imposée. Dans notre étude, la prise en compte de ce terme lié à l'entropie ajoute en moyenne une contribution de ~ -2 sur chaque valeur de $\log K_x$.

Annexe IX : Fondements théoriques des modélisations en thermochimie

Sont présentés dans cette partie un rappel rapide et une remise en contexte des lois de la thermochimie, ainsi que des conditions théoriques d'équilibre d'un système chimique, afin de mettre en avant de façon claire l'origine des équations à la base des modélisations thermodynamiques utilisées dans cette étude.

Principes de la thermodynamique

En thermodynamique, la fonction d'état la plus simple qui caractérise l'énergie que renferme un système est son énergie interne U . Elle représente la somme des énergies de toutes les particules du système (potentielles et cinétiques). Cette grandeur n'est pas mesurable, ni calculable directement. Néanmoins il est possible d'avoir accès à ses variations qui sont issues d'un échange de travail δW et/ou d'un échange de chaleur δQ avec l'extérieur :

$$\Delta U = \delta Q + \delta W \quad (\text{A. 30})$$

Cet échange de chaleur peut se définir d'après la variation énergétique du système nommée entropie, et notée S , telle que :

$$\delta Q = T dS \quad (\text{A. 31})$$

où T est la température du système. L'entropie peut aussi être définie comme l'ensemble des configurations microscopiques $\Omega(U,V)$ que peut posséder le système donné, ou autrement dit l'ensemble des façons différentes de distribuer l'énergie interne U d'un système dans un volume V donné :

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega) \quad (\text{A. 32})$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Ces grandeurs fondamentales sont régies par les 2 premiers principes de la thermodynamique :

1^{er} principe : conservation de l'énergie interne totale du système : $dU_{\text{tot}} = 0$

2^{ème} principe : le système évolue toujours vers une création d'entropie : $dS \geq 0$

Plaçons-nous maintenant dans le cas d'un système chimique qui satisfait l'équilibre chimique suivant :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0 \quad (\text{A. 33})$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_i (nommée espèce i dans la suite). Chaque espèce possède une quantité de matière initiale nommée n_i . Cette quantité est amenée à évoluer au cours du temps si le système est hors équilibre. Pour quantifier cette évolution, on introduit la notion d'avancement de la réaction :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1 \leq i \leq N) \quad (\text{A. 34})$$

où dn_i est la variation de la quantité de l'espèce i au cours de la réaction. Il est aussi attribué à chaque espèce i un potentiel chimique μ_i défini à partir de l'énergie interne U du système, et de la quantité de matière n_i de l'espèce i tel que :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} \quad (\text{A. 35})$$

La différentielle de la fonction d'état U s'écrit alors en fonction de ce potentiel chimique :

$$dU = -PdV + TdS + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (\text{A. 36})$$

Le potentiel chimique caractérise de fait la capacité d'une espèce chimique à changer d'état ou à réagir chimiquement. Néanmoins l'énergie interne U n'est pas mesurable et de plus il est impossible de se placer expérimentalement dans un cas où le volume et l'entropie sont des constantes afin de pouvoir calculer ce potentiel chimique. Il est donc nécessaire d'étudier le système en utilisant une autre fonction d'état. Dans ce but on définit la fonction d'état nommée l'énergie libre de Gibbs (ou énergie de Gibbs), telle que :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (\text{A. 37})$$

où $H = U + PV$ est la fonction d'état nommée enthalpie. La particularité de cette fonction d'état G est l'expression de sa différentielle, qui s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (\text{A. 38})$$

On obtient donc, à température T et pression P constantes :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{A. 39})$$

A partir de l'équation (A. 39) on voit que l'on peut donc caractériser l'évolution d'un système chimique à partir de la fonction G si on se place à température T et pression P constantes. Or ces deux valeurs intensives sont faciles à connaître expérimentalement. Cette fonction d'état G apparaît donc bien comme la meilleure fonction d'état pour étudier thermodynamiquement un système chimique.

Affinité chimique et équilibre thermodynamique

On introduit maintenant la notion d'affinité chimique reliée au potentiel chimique, qui va nous aider à décrire les conditions d'équilibre d'un système chimique :

$$\mathcal{A} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \quad (\text{A. 40})$$

Il est alors possible d'écrire en utilisant les expressions de l'affinité chimique et de l'avancement de la réaction, d'après les équations (A. 35) et (A. 40) :

$$-\mathcal{A}d\xi = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (\text{A. 41})$$

Cette expression permet alors de réécrire la différentielle de l'énergie de Gibbs d'après l'équation (A. 38) telle que :

$$dG = VdP - SdT - \mathcal{A}d\xi \quad (\text{A. 42})$$

On peut aussi considérer la différentielle de l'énergie interne telle que :

$$dU = -PdV + TdS - \mathcal{A}d\xi \quad (\text{A. 43})$$

Considérons maintenant un système fermé dans lequel s'effectue une réaction chimique, avec une énergie interne U_{sys} , ainsi qu'un système extérieur en contact avec notre système fermé avec une énergie interne U_{ext} . L'ensemble de ces deux systèmes peut être

considéré comme étant isolé, à volume, pression et température constants. Ainsi le premier principe de la thermodynamique implique une conservation totale de l'énergie de ces 2 systèmes isolés avec :

$$dU_{sys} + dU_{ext} = 0 \quad (\text{A. 44})$$

$$\Leftrightarrow (-P_{sys}dV_{sys} + T_{sys}dS_{sys} - \mathcal{A}d\xi) + (-P_{ext}dV_{ext} + T_{ext}dS_{ext}) = 0 \quad (\text{A. 45})$$

Or V_{tot} , T et P sont des constantes donc :

$$dV_{ext} + dV_{sys} = 0 \quad (\text{A. 46})$$

$$P_{ext} = P_{sys} = P \quad (\text{A. 47})$$

$$T_{ext} = T_{sys} = T \quad (\text{A. 48})$$

$$\Rightarrow T_{sys}dS_{sys} - \mathcal{A}d\xi + T_{ext}dS_{ext} = 0 \quad (\text{A. 49})$$

$$\Rightarrow \frac{\mathcal{A}d\xi}{T} = dS_{sys} + dS_{ext} \quad (\text{A. 50})$$

Or le deuxième principe de la thermodynamique nous donne :

$$dS_{sys} + dS_{ext} = dS \geq 0 \quad (\text{A. 51})$$

On a donc :

$$\frac{\mathcal{A}d\xi}{T} \geq 0 \quad (\text{A. 52})$$

Ce qui nous donne à T et P constantes, à partir de l'équation (A. 42), la condition :

$$dG = -\mathcal{A}d\xi \leq 0 \quad (\text{A. 53})$$

On en déduit donc la condition d'évolution fondamentale de l'énergie de Gibbs à T et P constantes d'un système chimique, directement liée au second principe de la thermodynamique :

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (\text{A. 54})$$

Etant donné que la fonction d'état G ne peut que diminuer à T et P constantes, l'équilibre chimique peut alors être défini comme un minimum de cette fonction :

$$dG_{T,P} = 0. \quad (\text{A. 55})$$

Il devient possible de calculer, à partir de cette fonction, l'équilibre chimique d'un système :

$$\sum_i G_{i,T,P} = \min. \quad (\text{A. 56})$$

où $G_{i,T,P}$ est l'énergie de Gibbs de l'espèce i à la température T et la pression P .

Remarque: à partir de l'équation (A. 42) on peut voir qu'il est aussi possible de définir l'équilibre chimique à partir de l'affinité chimique à T et P constantes tel que :

$$\mathcal{A} = 0 \quad (\text{A. 57})$$

Ces propriétés fondamentales sont celles utilisées pour tous les calculs effectués par les codes de thermodynamique chimique décrits dans le Chapitre 2 : i) soit le code va chercher à faire diminuer l'énergie de Gibbs du système ; ii) soit le code va chercher à annuler l'affinité chimique du système. Néanmoins, il est important de préciser que si l'on procède par une méthode de calcul utilisant l'annulation de l'affinité chimique, il est possible d'avoir des cas de minimum locaux, alors que ces états sont métastables. La méthode de calcul se basant directement sur la minimisation de G est donc admise comme plus fiable dans le cas de systèmes chimiques complexes afin d'éviter ces faux états métastables.

Annexe X : Calcul des incertitudes pour la méthode d'intégration thermodynamique *ab initio*

La méthode de calcul des incertitudes pour l'intégration thermodynamique *ab initio* que nous avons utilisée dans ce travail est détaillée ici. Dans un premier temps, au cours d'une modélisation de dynamique moléculaire *ab initio* (FPMD), la valeur de la force moyenne contrainte F à une distance Pt-S fixée est calculée sur l'ensemble des pas de temps, entre 5000 et 14,000 en fonction des cas (0.5 fs/pas), sans prendre en compte les 700 premiers pas de temps pour stabiliser le système. Pour chacune de ces forces moyennes F , une incertitude est calculée en procédant selon un calcul d'incertitudes par blocs, étant donné que les valeurs des forces entre deux pas de temps successifs sont fortement corrélées. Les blocs choisis ici ont des tailles comprises entre 1500 et 4000 pas de temps, pour avoir chaque modélisation divisée en 2–4 blocs, où la valeur moyenne de F sur chacun de ces blocs est comparable à celle sur l'ensemble de la modélisation. Les incertitudes des forces présentent alors une moyenne de 5–7 kJ/(mol*Å). Dans l'exemple présenté sur la figure A.4, l'incertitude de la force se calcule comme la déviation standard entre les 3 forces moyennes calculées sur chacun des 3 blocs de 4000 pas de temps successifs :

$$\sigma_F = \text{STD}(F_{\text{mean},1}, F_{\text{mean},2}, F_{\text{mean},3}) \quad (\text{A. 58})$$

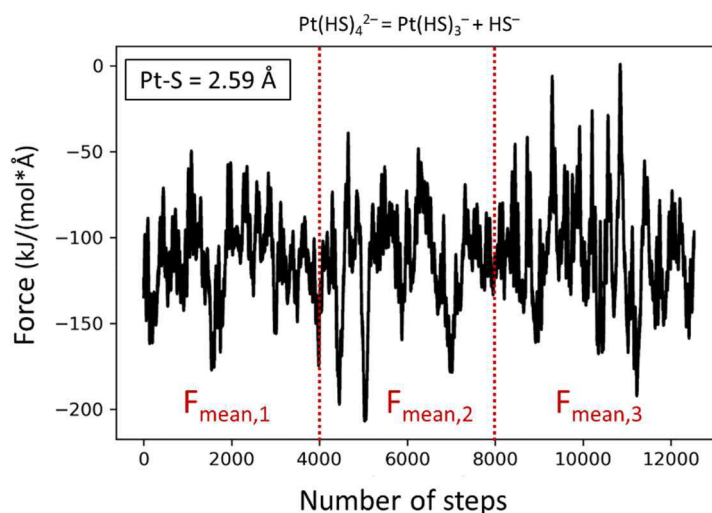


Fig. A.4. Evolution de la force F imposée au cours d'une modélisation FPMD, pour le système composé de Pt, 4 HS et 128 H₂O, avec la distance Pt-SH contrainte à 2.59 Å. L'incertitude est calculée comme la déviation standard entre les valeurs moyenne de la force sur 3 blocs successifs de 4000 pas de temps, que sont ici $F_{\text{mean},1}$, $F_{\text{mean},2}$ et $F_{\text{mean},3}$. Les 700 premiers pas de temps ne sont pas représentés ici car ils correspondent à l'équilibration du système.

où $F_{\text{mean},1}$ est la force moyenne sur le bloc 1 (0–4000 pas de temps), $F_{\text{mean},2}$ est la force moyenne sur le bloc 2 (4000–8000 pas), et $F_{\text{mean},3}$ est la force moyenne sur le bloc 3 (8000–12,000 pas). Quand on regarde attentivement la modélisation de la Fig. A.4 par exemple, il est possible d’observer une double périodicité T dans les oscillations de la force mesurée : une périodicité courte ($T \sim 100$ pas ~ 0.05 ps) et une périodicité longue ($T \sim 4000$ pas ~ 2 ps). C’est cette périodicité longue qui est finalement importante dans le calcul des forces et de leurs incertitudes, et celle-ci s’observe sur l’ensemble de nos modélisations avec une valeur comprise entre 1 et 3 ps. L’important paraît donc d’avoir des durées de modélisations supérieures ou égales à cette périodicité longue, et c’est le cas pour l’ensemble de nos modélisations (3–7 ps).

Dans un deuxième temps, l’énergie ΔrA est calculée sur l’ensemble des modélisations FPMD pour un système donné, en intégrant les forces moyennes F sur la distance Pt-S. Le calcul de l’incertitude de cette énergie doit selon nous être séparé en 2 contributions (Fig. A.5) : une contribution où les valeurs des forces moyennes F varie fortement ($\text{Pt-S} \leq 4\text{--}5 \text{ \AA}$; zone 1), et une contribution où les valeurs des forces moyennes sont proches de zéro ($\text{Pt-S} \geq 4\text{--}5 \text{ \AA}$; zone 2).

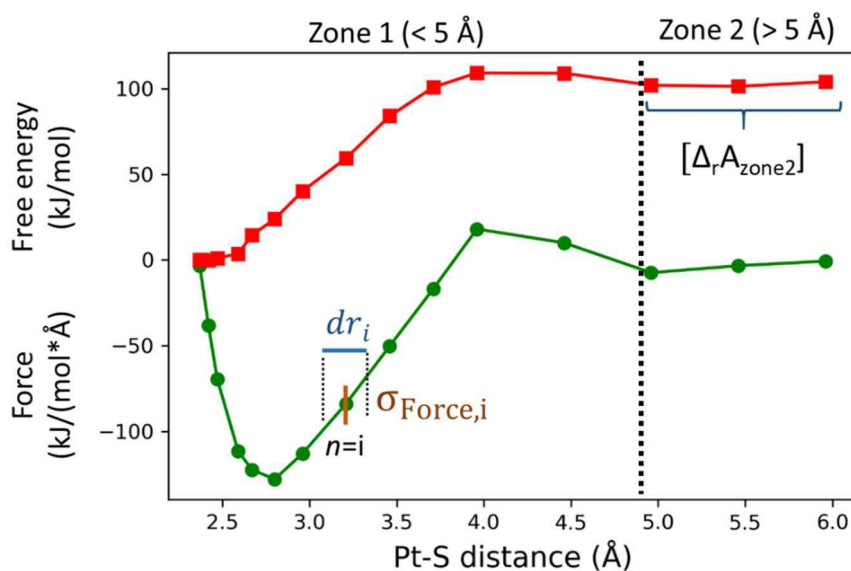


Fig. A.5. Données de force contrainte moyenne F (cercles verts) et d’énergie libre ΔrA (carrés rouges) pour la réaction $\text{Pt}(\text{HS})_4^{2-} = \text{Pt}(\text{HS})_3^- + \text{HS}^-$ à 300 °C et 500 bar. La zone 1 correspond aux distances où la force admet des valeurs importantes ($< 5 \text{ \AA}$), et la zone 2 celle où la force admet des valeurs quasi-nulles ($> 5 \text{ \AA}$) car le ligand HS^- est sorti de la sphère de coordination de l’ion Pt^{2+} . Les valeurs de dr_i et $\sigma_{\text{Force},i}$ y sont présentées pour une force, avec une valeur de $\sigma_{\text{Force},i}$ présentée comme plus élevée que sa valeur réelle dans un souci de clarté.

Dans la zone 1, l'incertitude sur l'énergie nommée $\sigma_{\Delta rA,1}$ est directement reliée aux incertitudes des forces (σ_F) et au pas d'échantillonnage spatial (dr_i), et peut se définir selon la formule suivante :

$$\sigma_{\Delta rA,1} = \sqrt{\sum_i \sigma_{F,i}^2 \cdot dr_i^2} \quad (\text{A. 59})$$

où $\sigma_{F,i}$ est l'incertitude de la force à la distance Pt-S= r_i , et dr_i est définie comme : $dr_i = \left(\frac{r_{i+1}-r_i}{2}\right) + \left(\frac{r_i-r_{i-1}}{2}\right)$.

Dans la zone 2, l'incertitude sur l'énergie nommée $\sigma_{\Delta rA,2}$ est calculée comme la déviation standard entre les valeurs de ΔrA . En effet, les valeurs de ΔrA y sont très similaires étant donné que les valeurs des forces moyennes y sont proches de 0, la prise en compte de notre formule pour calculer $\sigma_{\Delta rA,1}$ faisant intervenir le pas d'échantillonnage dr_i n'aurait alors pas de sens ici. Cette incertitude nommée $\sigma_{\Delta rA,2}$ se définit donc comme :

$$\sigma_{\Delta rA,2} = \text{STD}(\Delta rA_{\text{zone2}}) \quad (\text{A. 60})$$

L'incertitude totale sur l'énergie $\sigma_{\Delta rA}$ correspond finalement à la somme suivante :

$$\sigma_{\Delta rA} = \sigma_{\Delta rA,1} + \sigma_{\Delta rA,2} \quad (\text{A. 61})$$

Ces deux contributions ont des valeurs comparables pour l'ensemble de nos calculs. Toutefois, les valeurs de $\sigma_{\Delta rA,1}$ sont plus élevées, entre 4 et 8 kJ/mol, que celles de $\sigma_{\Delta rA,2}$, entre 1 et 5 kJ/mol. Il est important de noter que cette méthode de calcul des incertitudes sur l'énergie prenant en compte l'incertitude sur les forces n'avait pas été considérée dans les études de Mei et al. (2013, 2015b, 2016), qui ne considéraient que la contribution $\sigma_{\Delta rA,1}$, et les incertitudes n'avaient même pas été calculées du tout dans l'étude de Mei et al. (2015a). Les travaux plus récents de Mei et al. (2018, 2020) ont finalement pris en compte l'incertitude provenant des forces moyennes à des distances $\leq 4-5$ Å. Cependant, leur méthode de calcul de l'incertitude de l'énergie à partir des incertitudes des forces n'y est pas détaillée, alors qu'elle n'apparaît pas triviale telle que nous l'avons montré ci-dessus, où une distinction spatiale des zones à considérer paraît nécessaire. Finalement, nos calculs ont abouti à des incertitudes sur les valeurs de $\log_{10}K$ de $\sim \pm 1.0$, similaires à celles de l'étude de Mei et al. (2020) à 300 °C avec le système Au-OH-NH₃, même si la différence de système chimique entre nos modélisations et celles de Mei et al. (2020) rend délicate une comparaison directe des valeurs d'incertitude.

Références Annexe

- Barré G., Truche L., Bazarkina E. F., Michels R. and Dubessy J. (2017) First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* **462**, 1–14.
- Carré M., Excoffier S. and Mermet J. M. (1997) A study of the relation between the limit of detection and the limit of quantitation in inductively coupled plasma spectrochemistry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **52**, 2043–2049.
- Driesner T. (2007) The system H_2O –NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000°C, 1 to 5000bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4902–4919.
- Driesner T. and Heinrich C. A. (2007) The system H_2O –NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4880–4901.
- Kamyshny A., Goifman A., Gun J., Rizkov D. and Lev O. (2004) Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at 25 °C: A New Approach for the Study of Polysulfides' Equilibria. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 6633–6644.
- Kamyshny A., Gun J., Rizkov D., Voitsekovski T. and Lev O. (2007) Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 2395–2400.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W. and Brugger J. (2013) Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 45–64.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Seward T. M., Testemale D. and Brugger J. (2015a) Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 128–145.
- Mei Y., Sherman D. M., Liu W., Etschmann B., Testemale D. and Brugger J. (2015b) Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600 °C): A thermodynamic model derived from ab initio molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **150**, 265–284.
- Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Testemale D. and Brugger J. (2016) Speciation and thermodynamic properties of zinc in sulfur-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **179**, 32–52.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2018) The dissociation mechanism and thermodynamic properties of $HCl(aq)$ in hydrothermal fluids (to 700 °C, 60 kbar) by ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **226**, 84–106.
- Mei Y., Liu W., Brugger J., Sherman D. M. and Gale J. D. (2020) Gold solubility in alkaline and ammonia-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **291**, 62–78.
- Ramachandran K. I., Deepa G. and Namboori K. (2008) *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications.*, Springer Science & Business Media.
- Shvarov Yu. V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochem. Int.* **46**, 834–839.
- Steudel R. and Chivers T. (2019) The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 3279–3319.

Annexes : XI – XII

Articles publiés en tant que co-auteur durant mon travail de thèse :

XI. Article: « The trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids »
G.S. Pokrovski, M.A. Kokh, E. Desmaele, C. Laskar, E.F. Bazarkina, A.Y. Borisova, D. Testemale,
J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, G. Ferlat, et A.M. Saitta (2021) *Proceedings of the National
Academy of Sciences* **118** (34), e2109768118, <https://doi.org/10.1073/pnas.2109768118>.

XII. Article: « Gold speciation in hydrothermal fluids revealed by in situ high energy resolution
X-ray absorption spectroscopy » par G.S. Pokrovski, E. Desmaele, C. Laskar, E.F. Bazarkina, D.
Testemale, J.-L. Hazemann, R. Vuilleumier, A.P. Seitsonen, G. Ferlat, et A.M. Saitta (2022)
American Mineralogist, <https://doi.org/10.2138/am-2022-8008>.

The trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ controls platinum transport by hydrothermal fluids

Gleb S. Pokrovski^{a,1}, Maria A. Kokh^{a,b}, Elsa Desmaele^c, Clément Laskar^a, Elena F. Bazarkina^{d,e}, Anastassia Y. Borisova (А.Ю.Борисова)^{a,f}, Denis Testemale^d, Jean-Louis Hazemann^d, Rodolphe Vuilleumier^c, Guillaume Ferlat^g, and Antonino Marco Saitta^g

^aExperimental Géosciences Team, GéoExp, Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563 of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut de Recherche pour le Développement, Centre National d'Etudes Spatiales, Observatoire Midi-Pyrénées, Université Paul Sabatier Toulouse III, F-31400 Toulouse, France; ^bInstitut für Geowissenschaften, Universität Potsdam, D-14476 Potsdam, Germany; ^cPASTEUR, Département de Chimie, École Normale Supérieure, CNRS, PSL University, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France; ^dCNRS, Institut Néel, Université Grenoble Alpes, F-38042 Grenoble Cedex 9, France; ^eInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, 119017 Moscow, Russia; ^fGeological Department, Lomonosov Moscow State University, Vorobievsky Gory, 119991 Moscow, Russia; and ^gCNRS, UMR 7590, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France

Edited by Alexandra Navrotsky, Arizona State University, Tempe, AZ, and approved July 8, 2021 (received for review May 26, 2021)

Platinum group elements (PGE) are considered to be very poorly soluble in aqueous fluids in most natural hydrothermal–magmatic contexts and industrial processes. Here, we combined in situ X-ray absorption spectroscopy and solubility experiments with atomistic and thermodynamic simulations to demonstrate that the trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ forms very stable and soluble complexes with both Pt^{II} and Pt^{IV} in sulfur-bearing aqueous solution at elevated temperatures (~300 °C). These Pt-bearing species enable (re)mobility, transfer, and focused precipitation of platinum up to 10,000 times more efficiently than any other common inorganic ligand, such as hydroxide, chloride, sulfate, or sulfide. Our results imply a far more important contribution of sulfur-bearing hydrothermal fluids to PGE transfer and accumulation in the Earth's crust than believed previously. This discovery challenges traditional models of PGE economic concentration from silicate and sulfide melts and provides new possibilities for resource prospecting in hydrothermal shallow crust settings. The exceptionally high capacity of the $S_3^{\bullet-}$ ion to bind platinum may also offer new routes for PGE selective extraction from ore and hydrothermal synthesis of noble metal nanomaterials.

platinum | sulfur | hydrothermal fluid | platinum group elements | trisulfur radical ion

The increased use of platinum in high-technology fields, spanning from the automotive and petrochemical industries to pharmaceuticals and nanomaterials, combined with its scarcity in nature (average Pt content in upper continental crust rocks is ~0.5 ng/g), makes Pt a highly valued commodity and eagerly sought natural resource (1–3). Currently assessed georesources of platinum group elements (PGE) are rare and mostly occur in mafic magmatic settings where PGE are concentrated in Fe–Ni–Cu sulfide minerals and melts (2–5). Their formation models are built on purely magmatic differentiation, including fractional crystallization and sulfide–silicate partitioning, and currently lack a robust assessment of the role of aqueous fluids. Indeed, systematic findings of inclusions of fluids and hydrous minerals in giant PGE magmatic deposits, such as Bushveld, Norilsk, and Sudbury (6–8), and in PGE-enriched mantle-derived rocks and lavas (9, 10) point to the potential role of postmagmatic aqueous fluids in PGE transfer and redistribution. Furthermore, there are multiple instances of remobilization and concentration of Pt, as well as other PGE, in various low-to-moderate temperature (200 to 500 °C) hydrothermal environments such as porphyry Cu–Au–Mo and metamorphic and sedimentary-hosted Au deposits, black shales, and serpentinites (4, 11), with Pt concentrations 1,000 times its average crustal abundance, making such settings potentially exploitable for PGE. Therefore, knowledge of Pt chemical speciation and solubility in the hydrothermal fluid phase is required to quantify the formation and distribution of Pt resources in nature to use PGE as geochemical

tracers of Earth formation and evolution (e.g., refs. 9, 10) as well as to optimize the rapidly growing Pt use in technological processes involving both aqueous and organic solvents (e.g., refs. 1, 12–14).

Paradoxically, existing data on aqueous complexes of divalent Pt^{II} , which is a typical oxidation state of platinum in nature, with most common inorganic ligands, such as chloride (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}), and hydroxide (OH^-) (15–17), yield far too small metal aqueous contents (<0.1 ng/g) in equilibrium with Pt-bearing mineral phases to account for the observed Pt mobility in most fluids below the magmatic–hydrothermal transition (<600 to 700 °C). Such fluids, produced by magma degassing or metamorphism or circulating in sedimentary basins, are commonly near neutral ($4 < pH < 8$), moderately saline (<20 wt% NaCl), and often sulfur bearing (up to 1 to 3 wt% S), containing both sulfide and sulfate. Because of the high chemical affinity of Pt for reduced sulfur (18), hydrogen sulfide (HS^-) complexes are more plausible agents to transport Pt by such fluids. However, the reported data on their thermodynamic stability and the resulting solubility of Pt sulfide solids are highly controversial, spanning over almost four orders of magnitude from <0.1 ng/g Pt in reduced

Significance

Platinum group elements (PGE) are highly valued by many industrial applications, serve as important geochemical tracers of planetary processes, and are among eagerly sought natural resources of critical trace metals. We show here that aqueous sulfur-bearing fluids play a far more important role than believed in many natural and technological processes in which PGE are involved. This role is essentially ensured by the radical sulfur ion $S_3^{\bullet-}$ that forms extremely stable and soluble complexes with both Pt^{II} and Pt^{IV} . By enabling enhanced dissolution, transport, and precipitation of Pt, these species may be key players in PGE transfer, fractionation, and accumulation in the Earth's crust. They may also offer novel opportunities for optimizing ore processing and nanomaterial synthesis.

Author contributions: G.S.P. designed research; G.S.P., M.A.K., E.D., D.T., and R.V. performed research; C.L., E.F.B., A.Y.B., D.T., J.-L.H., G.F., and A.M.S. contributed new reagents/analytic/computational tools; G.S.P., M.A.K., E.D., C.L., E.F.B., A.Y.B., J.-L.H., and R.V. analyzed data; and G.S.P. wrote the paper.

The authors declare no competing interest.

This article is a PNAS Direct Submission.

Published under the PNAS license.

See online for related content such as Commentaries.

¹To whom correspondence may be addressed. Email: glebounet@gmail.com.

This article contains supporting information online at <https://www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.2109768118/-DCSupplemental>.

Published August 20, 2021.

H₂S-dominated fluids (19–21) to >1,000 ng/g Pt in oxidized sulfide/sulfate-bearing fluids (22). Such discrepancies call upon complexes other than sulfide (and sulfate) and/or metal oxidation states other than Pt^{II} to account for platinum solubility.

The current speciation models of PGE in aqueous media ignore, in particular, the trisulfur radical ion, S₃^{•−}, well-known in sulfur nonaqueous chemistry (23) and stable across a very wide temperature (*T*) and pressure (*P*) range of magmatic-to-epithermal sulfate/sulfide-bearing fluids (24–28). Moreover, this ligand was recently shown to bind to gold, greatly enhancing the efficiency of Au supply to hydrothermal-magmatic porphyry and metamorphic ore deposits associated with subduction zone settings, which commonly involve S-rich fluids (29). To quantify the effect of S₃^{•−} on Pt behavior in typical hydrothermal fluids, we used in situ X-ray absorption spectroscopy (XAS), including both near-edge structure (XANES) and extended fine structure (EXAFS), that provides a direct fingerprint of metal redox, coordination, and ligand identity. The spectroscopic data were combined with solubility measurements and quantum-chemistry and thermodynamic modeling of Pt speciation in aqueous sulfide/sulfate/S₃^{•−} solutions saturated with platinum sulfide solid PtS(s) at 275 to 300 °C and 500 to 700 bar (SI Appendix).

Results

Platinum L₃-edge XANES spectra of S₃^{•−}-bearing solutions show a systematic evolution as a function of pH and redox (expressed in log₁₀ bar-scale relative to the conventional hematite-magnetite mineral buffer, HM, Fig. 1A). Spectra of the near-

neutral (pH 5.9 at 275 °C) and relatively reduced (HM−0.2) solution are close to that of Pt^{II}S(s) both in energy position and amplitude, fully consistent with divalent Pt^{II} coordinated by the four nearest S atoms in a square-planar geometry. By contrast, for more acidic and oxidized compositions, the spectra show a systematic shift to higher energies along with an increase in the white-line amplitude (Fig. 1A), indicating a change to higher Pt oxidation state and coordination, which would be closer to those of Pt^{IV}S₂(s), in which Pt is octahedrally coordinated by six S atoms. This trend is confirmed by quantum-chemistry simulations of XANES spectra (SI Appendix) by considering complexes with HS[−] and S₃^{•−} ligands of square-planar and octahedral coordination geometry typical for Pt^{II} and Pt^{IV} compounds, respectively (18). The spectrum from the HM−0.2 solution closely resembles the simulation for square-planar Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂^{2−}, whereas the spectrum from the HM+0.8 solution is best matched by octahedral Pt^{IV}(HS)₃(H₂O)(S₃)₂[−] (Fig. 1B). In contrast, none of the experimental spectra resembles the simulation for Pt^{II}(HS)₄^{2−} (Fig. 1B) or other analogous [Pt^{II}(HS)_{*n*}(H₂O)_{4−*n*}]^{2−*n*}]-type species commonly adopted in the literature (19–21), thus strongly supporting the predominance of new [S₃^{•−}]-type species at our conditions.

These findings are fully supported by the EXAFS data that show a systematic increase of the first-shell mean Pt-S distance (from 2.32 to 2.36 ± 0.007 Å; 2 SD) and coordination number (from 4 to 5 ± 0.5 S atoms; 2 SD), from the most reduced and least acidic (HM−0.2, pH 5.9) to the most oxidized and most acidic (HM+0.8, pH 4.9) solutions, along with the presence of 2 ± 1 second-shell S atoms at 3.50 ± 0.02 Å in the second Pt shell

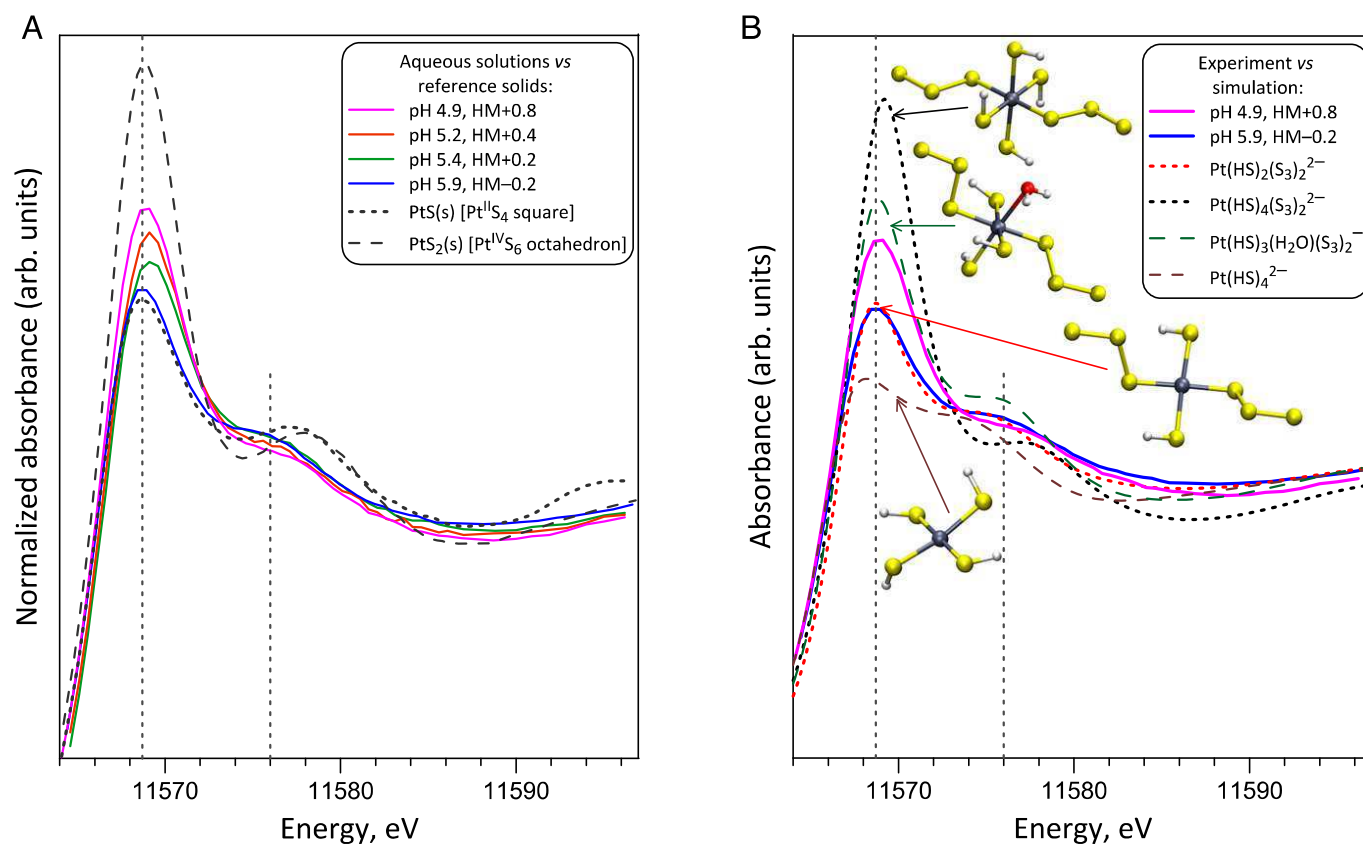


Fig. 1. Platinum L₃-edge XANES spectra of S-bearing aqueous solutions in equilibrium with PtS(s) at indicated pH and oxygen fugacity (relative to the conventional hematite-magnetite mineral buffer, HM) recorded at 275 °C and 700 bar and compared with reference compounds (A) and quantum-chemistry simulated XANES spectra of representative [Pt-HS-S₃]-type complexes with structures optimized using molecular modeling (B). Platinum, sulfur, oxygen, and hydrogen atoms are shown, respectively, as dark-gray, yellow, red, and light-gray spheres. Vertical dashed lines are an eye guide to indicate differences in the experimental spectra (A) with changes of pH and oxygen fugacity and (B) among the calculated spectra of the shown Pt^{II} and Pt^{IV} species (see SI Appendix, Fig. S1A and Table S1 for solution composition and speciation).

of all solutions (SI Appendix, Figs. S2–S4 and Table S1). Oxygen neighbors, that may stem from OH groups or H₂O molecules in the Pt nearest atomic shell, were found to be below the detection limit of ≤ 1 O atom (SI Appendix). The amplitude of changes of the first-shell Pt-S distances (>0.04 Å) and coordination numbers (from 4 to 5) with f_{O_2} and pH (SI Appendix, Fig. S4) definitely implies a mixture of different species and cannot be explained by the presence of only divalent Pt^{II}-S complexes, which are commonly square-planar and have a very narrow range of Pt-S₄ distances (2.30 to 2.32 Å; e.g., refs. 18, 30). Therefore, our findings are more consistent with the presence of both Pt^{II} and Pt^{IV} species in variable proportions in solution. Furthermore, the detection of second-shell S atoms provides compelling evidence for the presence of the S₃^{•−} ligand in both types of Pt complexes.

Using these key constraints from in situ spectroscopy, we applied thermodynamic modeling to the two sets of PtS(s) solubility data, one obtained simultaneously with the XAS spectra at 275 °C/700 bar (SI Appendix, Figs. S1A and S5 and Table S1) and the other from batch-reactor measurements at 300 °C/500 bar conducted within similar ranges of redox, pH, and solution composition (SI Appendix, Figs. S1B and S2 and Table S2). Both datasets were found to be consistent with the formation of two complexes, Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂^{2−} and Pt^{IV}(HS)₃(H₂O)(S₃)₂[−], that control the solubility at near-neutral pH/more reducing conditions and acidic pH/more oxidizing conditions, respectively (Fig. 2):

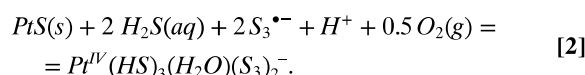
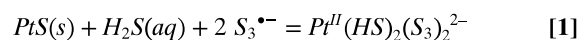
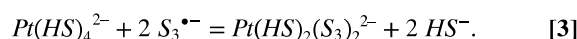


Fig. 2 shows that the presence of relatively minor concentrations of S₃^{•−} in solution (~ 10 mmol, versus >100 mmol of H₂S/HS[−]) leads to a 4 to 5 order of magnitude enhancement of PtS(s) solubility compared to predictions for the commonly assumed hydrogen sulfide complexes from literature data obtained using reduced H₂S-dominated solutions (19, 21). The relative affinities of Pt^{II} to the S₃^{•−} and HS[−] ligands may be evaluated using a symmetrical ligand exchange reaction between Pt^{II}(HS)₂(S₃)₂^{2−} and the Pt(HS)₄^{2−} complex of the same electric charge and coordination:



The value of the reaction (Eq. 3) equilibrium constant at 300 °C and 500 bar is $10^{8.7}$, as derived by combining the data of this study (SI Appendix, Tables S3 and S5) and those for Pt(HS)₄^{2−} from ref. 19. This value means that the affinity of Pt^{II} for one S₃^{•−} ligand is at least $\sim 10^4$ greater than for one HS[−] ligand. Such remarkable affinity to S₃^{•−} may be related to a favorable combination of the electronic configurations of both Pt^{II} having two empty 5d shell orbitals ([Xe]4f¹⁴5d⁸6s⁰) and the radical S₃^{•−} ion having an unpaired electron to fill these orbitals in a chemical bond, coupled with favorable steric factors yielding a highly stable symmetrical complex geometry with two S₃^{•−} ligands in transposition (Fig. 1B). Remarkably, the affinities of aurous gold (Au^I) for S₃^{•−} and HS[−] are very similar as attested by an equilibrium constant of ~ 1 for an analogous ligand exchange reaction, Au(HS)₂[−] + S₃^{•−} = Au(HS)(S₃)[−] + HS[−], studied across a temperature range of 200 to 500 °C (29). Compared to Pt^{II} or Pt^{IV}, Au^I has its 5d shell filled (5d¹⁰), which may render bonding with the different sulfur ligands less specific. Furthermore, the four and six coordinated geometries of Pt offer more flexibility and less steric strain for binding to two S₃^{•−} ligands compared to Au^I, whose stable coordination is limited to quasi-linear geometries (L-Au-L, e.g., refs. 29, 31). These tendencies are also in good agreement with the generally more chalcophile (i.e., sulfur loving) character of Pt that forms far more stable (poly)sulfide solid phases than those formed by Au (e.g., 18, 30). The equilibrium constant values derived for Eqs. 1 and 2 (SI Appendix, Table S5) allow Pt solubility predictions across the wide compositional range of natural and technological S-bearing hydrothermal fluids (Fig. 3).

Discussion

The discovery of stable soluble platinum-trisulfur ion complexes in aqueous fluids offers applications in geoscience, chemistry, and material science.

First, the large enhancement of Pt solubility in hydrothermal ore-forming fluids in the presence of S₃^{•−} explains the multiple cases of PGE enrichment in a variety of hydrothermal sulfide deposits of common metals (Cu, Mo, Zn, Au, and Ag), which may become an additional economic source of platinoids in the near future. Our predictions of Pt solubility (Fig. 3) show that tens of milligrams of Pt per liter may easily be transported by typical epithermal fluids at temperatures around 300 °C. Our predictions are in marked contrast with former models based on “traditional” sulfide and chloride ligands that account for less than microgram-per-liter levels of Pt in such fluids. Consequently, the breakdown of S₃^{•−} within rather narrow S concentration (0.1 to 1 wt%), pH (3–7), and f_{O_2} (HM ± 1) windows upon the evolution of an S-rich hydrothermal fluid would yield focused Pt precipitation in high tenors from a fluid volume 10^3 to 10^5 times smaller than would be required to precipitate the same platinum amount if the [Pt-S₃] complexes were ignored.

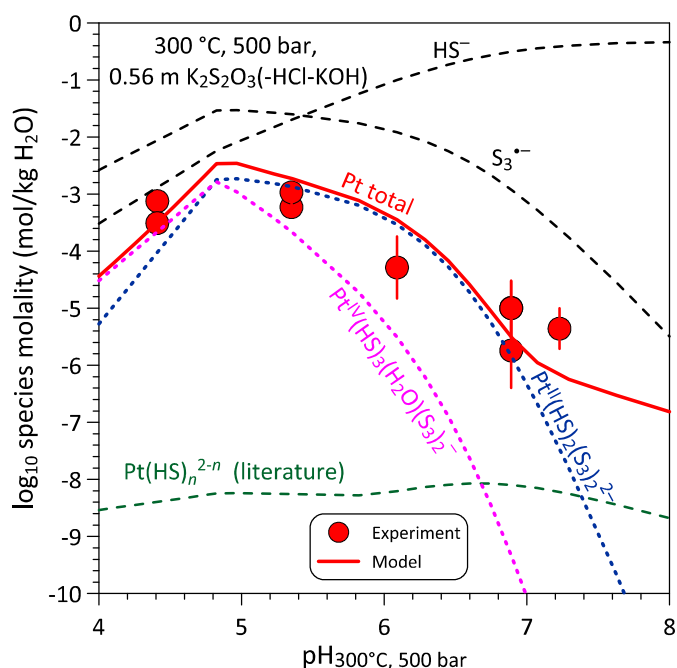


Fig. 2. Direct evidence for platinum-trisulfur ion complexes from PtS(s) solubility measurements in aqueous thiosulfate solutions as a function of pH and S₃^{•−} ion concentration at 300 °C and 500 bar. Thiosulfate irreversibly breaks down on heating by providing sulfide, sulfide, and S₃^{•−} ion (SI Appendix). Symbols represent the measured Pt concentrations (error bars = 2 SD); the solid red line shows the predicted total Pt solubility according to the speciation model of this study that includes the two indicated Pt^{II} and Pt^{IV} complexes with S₃^{•−} and HS[−] ligands (dotted blue and purple lines); the dashed green curve shows the sum of concentrations of Pt(HS)_n^{2−n} complexes from the literature, where $n = 2, 3$, or 4 (19, 21); and the dashed black curves indicate the free concentration of the two ligands, HS[−] and S₃^{•−}. The break in the species curve pattern at pH ~ 5 reflects the onset of molten sulfur (S_{liq}) formation at more acidic pH (SI Appendix, Table S3 for data sources and SI Appendix, Fig. S1B for details on S aqueous speciation).

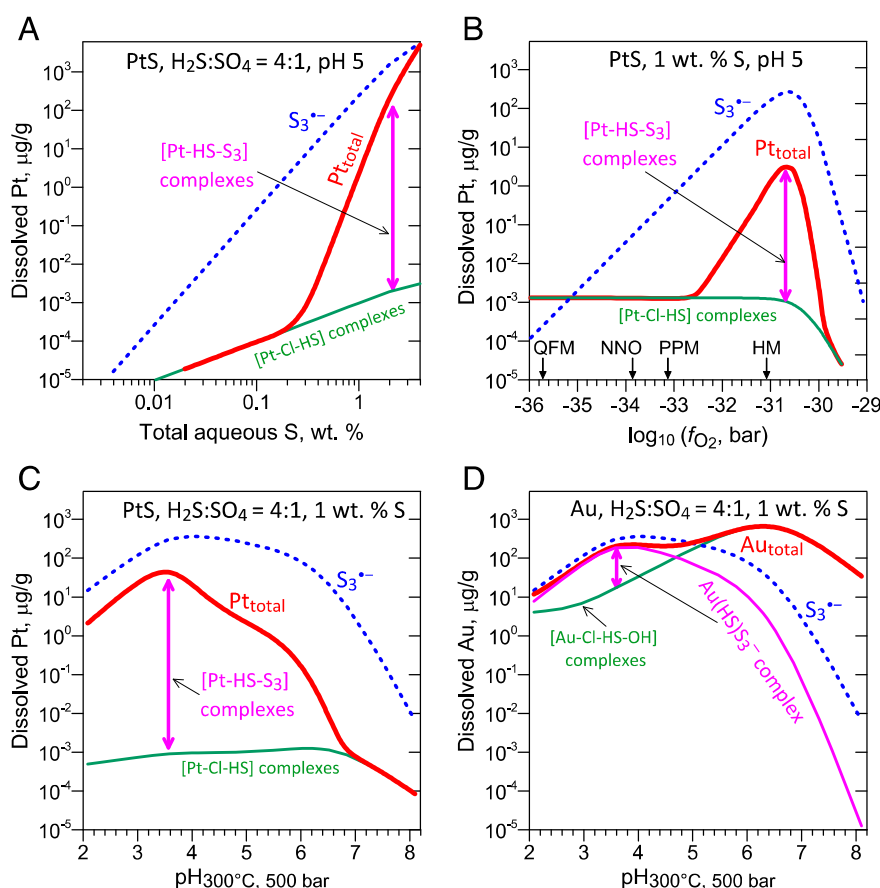


Fig. 3. Platinum dissolved concentration in equilibrium with PtS(s) in hydrothermal fluid at 300 °C and 500 bar and its comparison with gold as a function of (A) total dissolved S concentration at pH ~5 and f_{O_2} buffered by sulfide–sulfate equilibrium with $(H_2S)_{tot}:(SO_4)_{tot}$ molal ratio of 4:1 corresponding to the maximum of $S_3^{\bullet-}$ abundance; (B) oxygen fugacity corresponding to common redox buffers (QFM, quartz–fayalite–magnetite; NNO, nickel–nickel oxide; PPM, pyrite–pyrrhotite–magnetite; and HM, hematite–magnetite); (C) fluid acidity, $pH = -\log_{10} a(H^+)$ at f_{O_2} buffered by sulfide–sulfate equilibrium ($H_2S:SO_4 = 4:1$); and (D) in equilibrium with gold metal as a function of pH at the conditions identical to C. In all panels, the curves denote the concentrations of $S_3^{\bullet-}$ (blue, in micrograms/gram of S, same scale as for Pt and Au); sum of known Pt/Au–Cl, Pt/Au–HS, Pt– SO_4 , and Au–OH species (green); and the total Pt or Au solubility (red), including $Pt(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ and $Pt(HS)_3(H_2O)(S_3)_2^-$ or $Au(HS)_3^-$. The difference between the two latter curves (vertical pink arrow) corresponds to the contribution of $[Pt-S_3]^-$ – or $[Au-S_3]^-$ –type complexes. The thermodynamic properties of Au/Pt–Cl–HS– SO_4 species and other fluid constituents are from *SI Appendix, Table S3*.

Compared to gold, whose speciation is dominated by hydrogen sulfide complexes in most hydrothermal solutions of near-neutral pH below 350 °C [$Au(HS)_2^-$; Fig. 3D] because of the much greater abundance of the HS^-/H_2S ligands than $S_3^{\bullet-}$, platinum mobility is far more strongly enhanced in the presence of even small amounts of $S_3^{\bullet-}$. Therefore, this ligand may control the fractionation of PGE from Au as well as other more common metals, such as Cu, Zn, Pb, or Ni. These metals have a weaker chemical affinity to $S_3^{\bullet-}$, and their speciation is dominated by complexes with far more abundant chloride in most hydrothermal fluids (29).

Second, on a larger mantle–crust scale, S-bearing aqueous fluids may play a far more important role in PGE behavior than believed. Even though our exploratory dataset does not currently allow extrapolations to higher, closer to magmatic, temperatures, the growing stability of $S_3^{\bullet-}$, as well as of its higher-temperature (>500 °C) counterpart $S_2^{\bullet-}$ (26, 28), suggests that both radical ions may play a key role in PGE mobility in hydrothermal–magmatic systems. As a result, the radical ions may promote PGE transfers from deep magmas or metamorphic rocks in subduction zones to aqueous fluids and their massive transport up to shallow crust settings, thereby explaining the observed PGE enrichment in gold and base metal porphyry–epithermal deposits, black-shale sedimentary environments, and serpentinites. Our findings of stable

PGE complexes with $S_3^{\bullet-}$, if further confirmed across a wider T – P range, may shift the long-standing paradigms on PGE deposit formation by purely magmatic processes in light of multiple pieces of evidence of aqueous fluid presence (6–8, 11). Quantifying the role of such S-bearing fluids requires more systematic data on PGE interactions with the sulfur radical ions over the magmatic–hydrothermal T – P range. Our results demonstrating a strong Pt enrichment in S-bearing fluids, in which the aqueous sulfate and sulfide forms of sulfur coexist, may offer perspectives in the exploration of alternative PGE economic sources in hydrothermal settings that host both sulfate and sulfide mineral assemblages. Furthermore, our study points to an important role of slab-derived fluids under redox conditions of the sulfate–sulfide coexistence common in subduction zones and favoring the abundance of $S_3^{\bullet-}$ and $S_2^{\bullet-}$ (e.g., ref. 28). Such fluids, often enriched in sulfur, may be capable of selectively mobilizing Pt and, by analogy, electronically similar Pd^{II} and Ir^I from the mantle wedge. On the other hand, other, less chalcophile PGE such as Ru, Rh, or Os, generally having weaker affinities for soft ligands like (poly)sulfides (18), would be much less affected. These differences in the affinity to $S_3^{\bullet-}$ may thus induce fluid–mineral fractionations among different PGE, thereby impacting both their elemental and isotopic signatures in mantle-derived rocks that are widely

used as geochemical tracers of planetary accretion and core–mantle evolution (e.g., refs. 9, 10).

Third, the discovery of highly soluble S_3^{2-} complexes with both Pt^{II} and Pt^{IV} may open new routes for hydrothermal synthesis of PGE-based nanomaterials increasingly used in catalysis, medicine, and electronics. The trisulfur ion may offer an interesting alternative to organic thiolate ligands currently used as precursors in the synthesis of Au and Pt nanoparticles and their stabilization in solution (32, 33). Furthermore, the specific solubility pattern of PtS(s) and, by analogy, of Pt metal as a function of solution pH and redox potential, passing through a maximum at slightly acidic pH and an H_2S/SO_4 ratio of ~ 4 , corresponding to the maximum of S_3^{2-} abundance (Fig. 3), may be explored for optimizing Pt nanoparticle preparation and functionalization both through reduction/oxidation and acidification/basification. Such unique solubility dependence thus offers greater flexibility and a larger redox, pH, and temperature window for synthesis protocols both in aqueous or organic solvents than those currently based on H_2 reduction of Pt^{II} chloride or thiolate complexes unstable at elevated temperatures (e.g., refs. 12–14). Our findings thus extend the choice of S-ligands and provide more potential for tuning the molecular mechanisms that control the shape, atomicity, structure, and resulting reactivity of the formed nanoparticles of noble metals.

Methods

See *SI Appendix* for detailed descriptions of experimental and model systems, methods, and uncertainties.

XAS and Solubility Measurements. Platinum solubility and chemical molecular speciation were investigated in aqueous PtS(s)-saturated solutions of thio-sulfate and elemental sulfur that yield variable equilibrium amounts of hydrogen sulfide (H_2S/H_2S^-), (hydrogen)sulfate (HSO_4^-/SO_4^{2-}), and S_3^{2-} ion and provide redox and acidity (pH) buffering of the system (e.g., refs. 29, 31). In situ XAS measurements at Pt L₃-edge (11,564 keV) were performed at BM30-FAME beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) using a hydrothermal apparatus developed at the Néel Institute. This setup enables the simultaneous acquisition of high-quality fluorescence spectra from dilute solutions (down to 0.1 mmol Pt) to extract ligand identity, molecular structure, and metal redox state and to directly determine the total dissolved Pt concentration (31). Measurements were conducted at 275 °C and 700 bar. The XAS experiments were complemented by batch-reactor measurements of PtS(s) solubility at similar conditions

(300 °C, 500 bar) using hydrothermal reactors, allowing controlled sampling or quenching of the fluid that was processed and analyzed using recent protocols developed for trace metals in S-rich solutions (20).

Molecular Simulations and XANES Spectra Modeling. Both static Density functional theory and first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations of the geometries and interatomic distances of selected [Pt-HS- S_3]-type complexes were performed following approaches developed for a similar Au-(HS- H_2S)- S_3^{2-} system (29). The calculated molecular structures were compared with experimental XAS-derived distances and coordination numbers to better constrain the stoichiometry of complexes. In addition, XANES spectra of such complexes were simulated using the Finite Difference Method Near Edge Structure (FDMNES) package (*SI Appendix*) and compared with the experimental spectra to further constrain the Pt coordination and oxidation state in the fluid phase.

Thermodynamic Analysis of Platinum Speciation and Solubility. Platinum solubility in experimental solutions was modeled in terms of dominant [Pt-HS- S_3] complexes using the constraints imposed by the spectroscopic and molecular data and based on available robust thermodynamic properties of aqueous sulfur species including S_3^{2-} (*SI Appendix, Table S3*). The derived stoichiometries and formation constants for the two dominant Pt^{II} and Pt^{IV} complexes (Eqs. 1 and 2) are consistent with the whole set of experimental data. The generated reaction constant values allow PtS(s) solubility to be predicted in S-bearing epithermal fluids (~ 300 °C, 500 bar) as a function of pH, oxygen fugacity, and total sulfur content with an overall precision of better than ± 1 order of magnitude (*SI Appendix*).

Data Availability. All study data are included in the article and/or *SI Appendix*.

ACKNOWLEDGMENTS. This work was funded by the French National Research Agency (Grant RadicalS, ANR-16-CE31-0017), the Institut Carnot ISI-For (Grant OrPet), and the Centre National de la Recherche Scientifique through the Mission pour les initiatives transverses et interdisciplinaires (MITI) interdisciplinary programs (Grant PtS3, MétalloMix-2021). We acknowledge the ESRF for access to beam time and infrastructure and the Grand Equipement National de Calcul Intensif and the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique for access to computing facilities. The FAME project is supported by the CEA-CNRS-CRG consortium, and the Institut des Sciences de l'Univers. The Cluster of Excellence MATISSE led by Sorbonne University is supported by the ANR Investissement d'Avenir (ANR-11-IDEX-0004-02). We acknowledge A. Colin, I. Kieffer, E. Lahera, O. Proux, and A. Seitsonen for help with the synchrotron experiments and FPMD calculations. Special thanks go to A.-M. Cousin for assistance with figure layout and to Y. Joly for advice on XANES modeling. Comments from the Editor and two anonymous referees greatly improved this article.

- V. W. W. Yam, Behind platinum's sparkle. *Nat. Chem.* **2**, 790 (2010).
- G. Gunn, *Critical Metals Handbook* (Wiley, 2014).
- J. M. Brennan, The platinum-group elements: "Admirably adapted" for science and industry. *Elements* **4**, 227–232 (2008).
- J. E. Mungall, Ed., Exploration for platinum-group elements deposits. *Min. Assoc. Canada Short Course* **35**, 1–494 (2005).
- S.-J. Barnes, E. M. Ripley, Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic deposits. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**, 725–774 (2016).
- C. G. Ballhaus, E. F. Stumpfl, Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: Evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **94**, 193–204 (1986).
- S. Arai, M. Miura, Formation and modification of chromitites in the mantle. *Lithos* **264**, 277–295 (2016).
- A. Boudreau, *Hydromagmatic Processes and Platinum-Group Elements in Layered Intrusions* (Cambridge University Press, 2019), pp. 1–275.
- M. Rehkämper, A. N. Halliday, D. Barfod, J. G. Fitton, J. B. Dawson, Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments. *Science* **278**, 1595–1598 (1997).
- A. Lugué et al., Enriched Pt-Re-Os isotope systematics in plume lavas explained by metasomatic sulfides. *Science* **319**, 453–456 (2008).
- S. A. Wood, "The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits" in *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*, L. J. Cabri, Ed. (Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Special, 2002), vol. 54, pp. 211–250.
- T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science* **272**, 1924–1926 (1996).
- L. Chong et al., Ultralow-loading platinum-cobalt fuel cell catalysts derived from imidazolate frameworks. *Science* **362**, 1276–1281 (2018).

- I. Lee, R. Morales, M. A. Albitzer, F. Zaera, Synthesis of heterogeneous catalysts with well shaped platinum particles to control reaction selectivity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 15241–15246 (2008).
- D. C. Sassani, E. L. Shock, Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2643–2671 (1998).
- E. F. Bazarkina, G. S. Pokrovski, J.-L. Hazemann, Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **146**, 107–131 (2014).
- B. R. Tagirov et al., Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: Insights from in-situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **254**, 86–101 (2019).
- F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry* (Wiley, Chichester, ed. 6, 1999).
- C. H. Gammons, M. S. Bloom, Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2451–2467 (1993).
- M. A. Kokh, N. N. Akiniev, G. S. Pokrovski, S. Salvi, D. Guillaume, The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 433–466 (2017).
- O. N. Filimonova et al., The solubility of cooperative PtS(cr) at 25–450°C, $P_{\text{sat}}=1000$ bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **559**, 119968 (2021).
- P. Pan, S. A. Wood, Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions. II. Results at 200° to 350°C and saturated vapor pressure. *Miner. Depos.* **29**, 373–390 (1994).

23. T. Chivers, P. J. W. Elder, Ubiquitous trisulfur radical anion: Fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5996–6005 (2013).
24. G. S. Pokrovski, L. S. Dubrovinsky, The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. *Science* **331**, 1052–1054 (2011).
25. N. Jacquemet, D. Guillaume, A. Zwick, G. S. Pokrovski, In situ Raman spectroscopy identification of the S_3^- ion in S-rich hydrothermal fluids from synthetic fluid inclusions. *Amer. Miner.* **99**, 1109–1118 (2014).
26. G. S. Pokrovski, J. Dubessy, Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 298–309 (2015).
27. G. Barré, L. Truche, E. F. Bazarkina, R. Michels, J. Dubessy, First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* **462**, 1–14 (2017).
28. A. Colin *et al.*, In situ determination of sulfur speciation and partitioning in aqueous fluid-silicate melt systems. *Geochem. Perspect. Lett.* **14**, 31–35 (2020).
29. G. S. Pokrovski *et al.*, Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 13484–13489 (2015).
30. ICSD, Inorganic crystal structure database. *FIZ Karlsruhe*, (2021). <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>. Accessed 18 May 2021.
31. G. S. Pokrovski, B. R. Tagirov, J. Schott, J.-L. Hazemann, O. Proux, A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in-situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5406–5427 (2009).
32. T. Imaoka *et al.*, Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis. *Nat. Commun.* **8**, 688 (2017).
33. H. Häkkinen, The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nat. Chem.* **4**, 443–455 (2012).

Gold speciation in hydrothermal fluids revealed by in situ high energy resolution X-ray absorption spectroscopy

GLEB S. POKROVSKI^{1,*}, ELSA DESMAELE², CLÉMENT LASKAR¹, ELENA F. BAZARKINA^{3,4},
DENIS TESTEMALE³, JEAN-LOUIS HAZEMANN³, RODOLPHE VUILLEUMIER², ARI PAAVO SEITSONEN²,
GUILLAUME FERLAT⁵, AND ANTONINO MARCO SAITTA⁵

¹Experimental Geosciences Group (GeoExp), Géosciences Environnement Toulouse (GET), UMR 5563, Observatoire Midi-Pyrénées, Université de Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut de Recherche pour le Développement (IRD), 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

²PASTEUR, Département de Chimie, École Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, F-75005 Paris, France

³Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 25, avenue des Martyrs, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

⁴Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), 35, Staromonetny per., F-119017 Moscow, Russia

⁵Sorbonne Université, CNRS, UMR 7590, IMPMC, F-75005 Paris, France

ABSTRACT

Gold mobilization, transfer, and concentration in the Earth's crust are controlled by hydrothermal sulfur- and chloride-bearing fluids. Yet the exact chemical identity, structure, and stability of Au-bearing species and, in particular, the respective contributions of the sulfide (HS^-) and trisulfur ion (S_3^-) ligands to Au transport lack direct in situ evidence. Here we employed high energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy (HERFD-XAS) on aqueous sulfate/sulfide/ S_3^- -bearing solutions at typical hydrothermal temperatures and pressures ($T=350^\circ\text{C}$, $P=600\text{ bar}$) to reveal differences in dissolved Au spectral signatures indicative of contrasting fluid-phase Au speciation as a function of acidity and redox conditions. Combined with in situ Au solubility measurements and quantum-chemical and thermodynamic modeling, our spectroscopic data provide direct evidence for the $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ and $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ complexes predominant at acidic-to-neutral and alkaline conditions, respectively. Our findings thus directly confirm a recent speciation scheme for Au in aqueous S-bearing fluids established using less direct methods, and highlight an important role of the trisulfur ion in gold mobilization and concentration in hydrothermal-magmatic deposits associated with subduction zones. More generally, our results show that HERFD-XAS enables the identification of structural and coordination features in metal complexes virtually unresolvable using classical XAS techniques. By avoiding limitations of less direct techniques, our integrated high-resolution spectroscopic approach opens perspectives for studies of the speciation and solubility of gold and other metals in high T - P fluids, and potentially silicate melts, inaccessible to direct observation in nature.

Keywords: Gold, sulfur, trisulfur radical ion, hydrothermal fluid, ore deposit, high energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy (HERFD-XAS), X-ray absorption near edge structure (XANES), solubility, density functional theory (DFT), first-principles molecular dynamics (FPMD)

INTRODUCTION

Gold deposits on Earth result from an exceptional concentration phenomenon yielding metal contents in ore a thousand to a million times higher than those in most crustal and mantle rocks whose Au average concentration is $\sim 1\text{ ppb}$ (Frimmel 2008; Saunders et al. 2018). This spectacular enrichment process is ensured by aqueous fluids transporting gold mostly as sulfide and chloride types of complexes (e.g., Helgeson and Garrels 1968; Boyle 1969; Seward 1989; Garofalo et al. 2014). However, the exact chemical identity and stability of such complexes and their capacity to carry the noblest metal of the Periodic Table yet remain controversial. Most available studies, conducted using

traditional solubility methods applied to hydrothermal-magmatic fluids (e.g., see Pokrovski et al. 2014 for an overview), generally agree that the most likely Au-bearing species are the aurous (Au^{I}) dichloride AuCl_2 common in acidic, saline, oxidized conditions, and the dihydrogen sulfide $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ dominant in neutral to basic, S-bearing, reduced fluid compositions. In contrast, the role of other potentially important Au^{I} -bearing ligands, such as the polysulfide radical ions S_2^- and S_3^- , has not been yet definitely recognized, despite the growing body of studies demonstrating that these sulfur forms are stable across a wide temperature (T) and pressure (P) range of acidic-to-neutral sulfate/sulfide-bearing hydrothermal-magmatic fluids associated with subduction zones (Pokrovski and Dubrovinsky 2011; Jacquemet et al. 2014; Pokrovski and Dubessy 2015; Barré et al. 2017; Schmidt and Seward 2017; Colin et al. 2020). The lack of direct data on gold-sulfur radical ion interactions is mostly because the gold solubility

* E-mail: gleb.pokrovski@get.omp.eu. Orcid 0000-0003-0906-1689

 Open access: Article available to all readers online. This article is CC-BY-NC-ND.

pattern is a complex function of various fluid parameters such as acidity, chlorinity, redox, and S speciation. This complexity makes it difficult a straightforward and unambiguous analysis of bulk solubility data in terms of aqueous species identity, in particular in the absence of more direct in situ molecular-level information (e.g., Pokrovski et al. 2014, 2019).

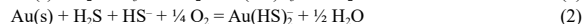
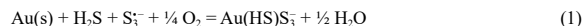
Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) is the most direct in situ method for providing such information about the first-shell coordination environment and the identity and number of ligands around the metal in an aqueous complex. In the last 20 years, this method has emerged as a key complement to the traditional solubility approach in hydrothermal fluids for several metals and metalloids (e.g., Pokrovski et al. 2002, 2005; Bazarkina et al. 2014; Brugger et al. 2016; Testemale et al. 2004, 2011; references therein), including gold (e.g., Pokrovski et al. 2009a, 2009b, 2015; Trigub et al. 2017a; Tagirov et al. 2019). However, the traditional XAS method is weakly sensitive to light elements (e.g., H in HS⁻-type ligands) and beyond-the-nearest-shell atoms [e.g., polysulfide ligands Au-S-(S_n) or alkali ion pairs Au-Cl-Na/K], as well as to ligands with similar atomic numbers (e.g., S-16 vs. Cl-17). As a result, questions yet remain open about the identity and abundance of Au aqueous complexes with polysulfide ions in S-bearing hydrothermal fluids (e.g., Pokrovski et al. 2009a, 2015; Mei et al. 2013; Trigub et al. 2017a), as well as about the significance of alkali-ion pairs of the anionic chloride and sulfide Au species in magmatic fluids [e.g., NaAuCl₂⁰, KAu(HS)₂⁰; Zajacz et al. 2010; Mei et al. 2014; Tagirov et al. 2019]. These limitations of traditional XAS are particularly severe in the case of aurous species, which all have quasi-linear first-shell geometries L-Au^I-L and very similar Au^I-L interatomic distances (where L is the Cl or S ligand; Pokrovski et al. 2009a, 2009b).

Recent developments in high energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy (HERFD-XAS) devices at synchrotron beamlines potentially enable to overcome these fundamental limitations of traditional XAS, making it possible to: (1) reveal spectral features poorly resolved using standard XAS detection techniques employing solid-state detectors and (2) significantly increase signal-to-noise ratio especially for dilute systems such as metals in fluids or trace elements in complex mineral matrixes (e.g., Proux et al. 2017). Whereas HERFD-XAS methods are increasingly applied to study redox and structural state of trace elements such as gold in major sulfide minerals and catalytic materials (e.g., van Bokhoven et al. 2006; Trigub et al. 2017b; Merkulova et al. 2019; Pokrovski et al. 2019, 2021), their application to high *T-P* fluids yet remains challenging. In an attempt to provide a more resolved picture of gold-sulfur complexes and to further develop in situ approaches for metals in hydrothermal fluids, here we used HERFD-XAS to directly measure the molecular speciation and solubility of gold at 350 °C and 600 bar in two model aqueous S-bearing fluids representative of those that have formed hydrothermal gold deposits. Combined with atomistic simulations of Au complexes and thermodynamic calculations of sulfur and gold speciation, our results provide direct evidence for gold-trisulfur ion complexes in hydrothermal fluids and open further perspectives for studying, using HERFD-XAS approaches, the metal speciation and transport by fluids and melts in the lithosphere.

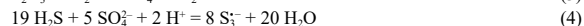
METHODS

Experimental strategy and conditions

Gold solubility and Au *L*₃-edge HERFD-XAS spectra in the aqueous phase have been measured at 350 °C and 600 bar for two fluid compositions of contrasting pH and redox parameters (Table 1; Figs. 1a and 1b) at which two different Au-S complexes were predicted to be dominant according to the available thermodynamic data (Pokrovski et al. 2014, 2015), Au(HS)S₃⁻ (experiment 1) and Au(HS)₂⁻ (experiment 2), formed according to the formal dissolution reactions:



Our choice of fluid compositions is based on extensive literature data of Au solubility and traditional XAS measurements in thiosulfate solutions. Thiosulfate is non-toxic and stable at ambient temperature, making it easy to handle and accurately load into the optical cell; it breaks down to sulfate, sulfide, and S₃²⁻ on heating, providing the source of sulfur ligands (e.g., Jacquemet et al. 2014; Pokrovski et al. 2015; Kokh et al. 2020):



The addition of acid (HCl) or base (KOH or NaOH) to the initial thiosulfate solution enables controlled pH value choice and buffering:



Equilibrium between the dominant sulfate and sulfide species at elevated temperatures (>250 °C) imposes oxygen fugacity (*f*_{O₂}) ranging from ~HM + 1 at acidic pH to ~HM - 1.5 at neutral-to-basic pH (where HM denotes the log *f*_{O₂} value of the conventional hematite-magnetite mineral buffer):



In addition, ion pairs of the sulfate and sulfide anions with alkalis (K⁺) along with minor amounts of SO₂, molecular sulfur (S₈, both aqueous and molten), and polysulfide dianions S₂²⁻ contribute to aqueous sulfur speciation, depending on pH, as predicted using the available thermodynamic data and shown in Figure 1a [see Kokh et al. (2020) for details and data selection]. It can be seen that the two experimental compositions chosen here significantly differ in terms of pH, redox, and HS⁻ and S₃²⁻ ligand concentration, leading to an Au speciation contrast according to reactions 1 and 2. Not only our chosen compositions and *T-P* conditions provide robust constraints on the experimental system, but they do also offer a good analog for natural S-rich (to several wt% S) fluids in arc-related magmatic-hydrothermal porphyry Cu-Au-Mo and associated epithermal deposits at *T* of 200–500 °C, *P* of 100–1000 bar, a wide pH (3–8) and redox (HM±2) range, where sulfate and sulfide coexist (Einaudi et al. 2003; Kouzmanov and Pokrovski 2012).

In situ high-resolution XAS measurements

High energy resolution fluorescence detection X-ray absorption spectroscopy (HERFD-XAS, hereafter HR-XAS for simplicity) analyses at the Au *L*₃-edge (11.919 keV) of the two experimental fluids were performed at FAME-UHD (BM16) beamline (Proux et al. 2017) of the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France, using a recently developed crystal analyzer spectrometer operating in HERFD mode (Llorens et al. 2012). Compared to conventional

TABLE 1. Summary of the HR-XAS experiments at 350 °C and 600 bar conducted in this study

Run number, starting solution composition (<i>m</i> , mol/kg fluid)	pH _{T,P}	log <i>f</i> _{O₂} (vs. HM)	log ₁₀ <i>m</i> _{Au} ^a	Dominant Au species ^b
Exp 1: 0.46M K ₂ S ₂ O ₃ + 0.20M HCl	4.3	+1.1	-2.40	Au(HS)S ₃ ⁻
Exp 2: 0.51M K ₂ S ₂ O ₃ + 0.29M KOH	7.1	-1.5	-2.14	Au(HS) ₂ ⁻
Estimated standard error (2 s.d.)	±0.2	±0.2	±0.30	–

^a Measured total dissolved Au concentration in solution saturated with metallic gold, derived from the absorption edge height of XAS spectra in transmission and fluorescence modes (see Online Materials¹).

^b Predicted using thermodynamic modeling (see Fig. 1 for detailed S and Au speciation in the fluid).

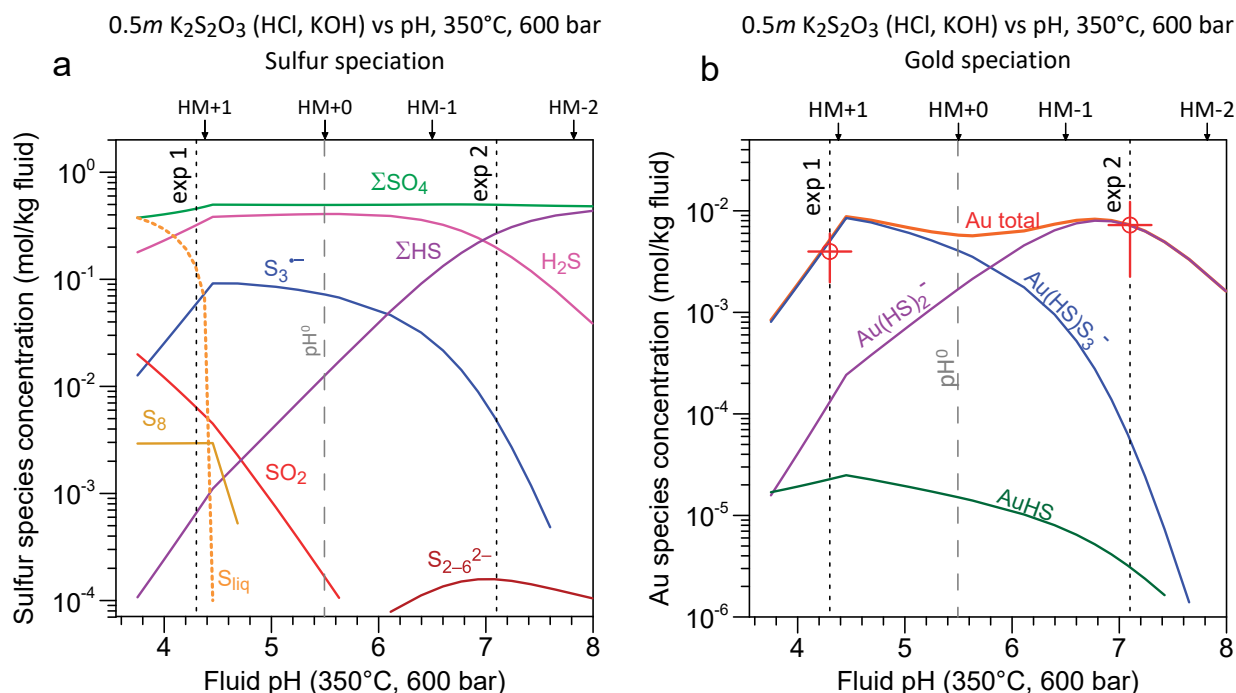


FIGURE 1. Sulfur (a) and gold (b) speciation in a 0.5m K₂S₂O₃ aqueous solution of this study predicted as a function of fluid pH (controlled by addition of KOH or HCl) at 350 °C and 600 bar, using the recent thermodynamic data sources (Pokrovski et al. 2015; Kokh et al. 2020; references therein). Vertical dashed line (marked as pH⁰) indicates the pH of the neutrality point of water at the given *T* and *P*; vertical dotted lines show the compositions of the two experiments of this study (Table 1). The oxygen fugacity is indicated relative to the hematite-magnetite buffer (HM, in log₁₀*f*_{O₂} units). ΣSO₄ and ΣHS denote the sum of concentrations of sulfate-type (SO₄²⁻, KSO₄⁻, HSO₄⁻, KHSO₄⁰) and sulfide-type (HS⁻ and KHS⁰) species, respectively. The break in the species curve pattern at pH ~4.4 reflects the onset of molten sulfur (S_{liq}) formation at more acidic pH. Red circles in **b** show the average Au solubility measured in the experiments of this study (error bars = standard deviation estimated at 95% probability level; see the Results section).

XAS spectroscopy, HR-XAS has two major advantages: (1) a significant gain in spectral resolution compared to nominal resolution defined by the core hole width of the absorption edge; this gain allows accurate detection of different features in the X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectral region, which is indicative of Au coordination environment but is generally poorly expressed in nominal-resolution spectra (e.g., Pokrovski et al. 2015, 2021), and (2) the ability to efficiently filter out all unwanted contributions from elastic scattering and fluorescence from other elements in the fluid matrix, and thus significantly improve both the limit of detection for Au and signal-to-noise spectral ratio. The beamline X-ray optics incorporated a Si(220) double-crystal monochromator with sagittal focusing (beam spot full-width at half maximum at the sample ~100 × 200 μm²), Rh-coated mirrors for harmonic rejection, and a crystal analyzer spectrometer with 3 Si(660) crystals under He(gas) atmosphere in a Rowland circle geometry (1 m diameter). The experimental spectral resolution was measured to be 0.9 ± 0.1 eV at the L_α Au fluorescence line, which corresponds to a significant gain in resolution compared to classical mode [core-hole lifetime broadening is 5.54 eV at Au L_α-edge; Campbell and Papp (2001)]. High-resolution fluorescence XANES, together with EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), spectra were recorded using a Vortex EX-90 mono-element detector. The use of such an energy-resolved detector (band width ~200 eV) allowed counting the photons diffracted by the spectrometer crystals in Bragg conditions for Au L_α (Bragg's angle = 85.71°) and removal of all other contributions due to energy-resolved detection, thereby greatly improving the resulting signal-to-noise ratio. Transmission (nominal-resolution) spectra were simultaneously recorded using silicon diodes collecting scattered radiation from a Kapton foil placed in the incident and transmitted X-ray beam. Energy calibration of each scan was checked using a gold metal foil whose L_α-edge energy was set to 11 919.0 eV as the maximum of the spectrum first derivative. The accuracy of this calibration over the whole experimental duration is about ±0.5 eV.

Experiments were carried out using a hydrothermal autoclave developed at the Néel Institute (Testemale et al. 2005) and described in detail elsewhere (Pokrovski et al. 2006). The runs were conducted at 350 ± 2 °C and 600 ± 1 bar by

allowing a piece of gold foil to react with an aqueous thiosulfate solution in the glassy-carbon inner cell and following the established procedures (Pokrovski et al. 2009a, 2009b). To enable the HR-XAS measurements, the autoclave was tilted from its vertical position to match the required Bragg angle of the crystal analyzers (Fig. 2). Multiple XAS scans were recorded as a function of time both to monitor the eventual spectra evolution and to improve spectral statistics. No changes in the spectra, which might arise from X-ray beam-induced photochemical phenomena or reactions with the cell walls, were detected (apart from minor evolution of total Au dissolved concentrations, see Online Materials¹). The absence of such phenomena is in agreement with both the stability of Au-S species in well-buffered systems as those of this and previous (e.g., Pokrovski et al. 2009a) studies and the known chemical inertness of the glassy-carbon cell material (Pokrovski et al. 2006). Dissolved Au concentrations in the fluid were estimated using two independent methods: (1) from the amplitude of the absorption edge height of the Au L_α-edge transmission spectra from the classical X-ray absorption relation and using the known fluid density and absorption path length through the cell (e.g., Pokrovski et al. 2005, 2009a), and (2) from the amplitude of the fluorescence spectrum corrected for X-ray absorption by the fluid and calibrated using a HAuCl₄ standard solution of known Au concentration (see Online Materials¹).

In this study, we focus on the HR-XANES spectral region because the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) region is not significantly affected by the energy-resolution improvement and has been the subject of extensive detailed work (Pokrovski et al. 2009a, 2015) that could not reveal any significant differences in the EXAFS signal for different Au^I-(poly)sulfide type of complexes in the fluid.

Quantum-chemistry ab initio modeling of XANES spectra using FDMNES

Direct and unambiguous interpretation of XANES spectra, particularly in high-resolution mode, would ideally require reference compounds with Au molecular environments being as close as possible to those of the samples. Because of the lack

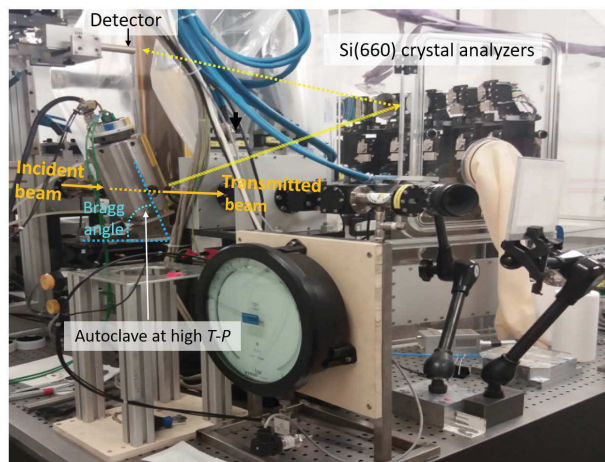


FIGURE 2. The experimental high-resolution spectroscopic setup at FAME-UHD beamline used in this study. The autoclave is tilted by $\sim 10^\circ$ from the vertical position to match the required Bragg angle of the crystal analyzers to selectively probe the $\text{Au}L\alpha_1$ fluorescence line.

of such reference compounds for aqueous Au-HS-S_n type complexes, a theoretical simulation of XANES spectra is the method of choice. The rapidly growing application of this method to synthetic and natural materials has been boosted by recent progress in quantum-chemical modeling of full electron potential in the near-edge absorption region, coupled with increasing computer power enabling the use of finite-difference (FD) methods for solving the Schrödinger equation on the node points of a three-dimensional grid (Amestoy et al. 2006; Guda et al. 2015) as implemented in the FDMNES code (Joly 2001, 2020; Bunău and Joly 2009). Using this code, we simulated $\text{Au } L_{2,3}$ -edge HR-XANES spectra of most plausible Au^I complexes with H_2O , HS^- , and S_n^{2-} ligands whose optimized geometries were generated using density functional theory (DFT) calculations, including both geometry optimizations (static DFT) and first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations (see next section). The generated XANES spectra were then compared with the experimental ones. Calculations were performed in FD mode and accounting for relativistic effects and spin-orbit interactions intrinsic to heavy atoms such as gold and using self-consistent potentials allowing accurate determination of the Fermi energy level (code keywords *SCF*, *Relativism*, *Spin-orbit*). The obtained raw calculations are further convoluted with a Lorentzian function (keyword *Arc*) with a width of 0.9 eV (keyword *Gamma_hole*) corresponding to the energy resolution of our HERFD setup. The cluster size (keyword *Radius*) for a given complex was set to the largest Au-atom (S or H) distance in the complex plus 1.2 Å to account for the complete electronic sphere. To account for the presence of a dense medium (solvent) around the Au molecular cluster, the keyword V_{max} was used ($V_{\text{max}} = -6$). To allow comparisons in energy position between theoretical and experimental spectra, the simulated convoluted spectra were shifted according to differences in their calculated initial orbital energy (*Epsii*; Joly 2020). This correction has a typical uncertainty of ± 0.5 eV, which is comparable to that of the experimental energy calibration. The FDMNES simulations explored the most representative Au-(poly) sulfide species invoked in recent studies based on static DFT and FPMD methods (Mei et al. 2013; Pokrovski et al. 2015; Trigub et al. 2017a).

DFT and FPMD data for optimized complex geometries

Static DFT calculations of relaxed geometries for five key Au aqueous complexes, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})^0$, $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3$, $\text{Au}(\text{HS})_2$, $\text{Au}(\text{S}_2)_2$, and AuCl_4^- , were performed following previously established methods and protocols (Pokrovski et al. 2009a, 2009b, 2015) and using four different exchange-correlation functionals, BLYP, B3LYP, PBE, and PBE0 (Becke 1988, 1993; Lee et al. 1988; Perdew et al. 1996a, 1996b). All four functionals yielded Au-S and Au-Cl distances (Online Materials¹ Table OM2) to be within <0.05 Å of the EXAFS-derived values from recent experiments (~ 2.29 Å for Au^I -S and ~ 2.28 Å for Au^{III} -Cl; Pokrovski et al. 2009a, 2009b, 2015). Each resulting geometry of the Au complexes was used to calculate a XANES spectrum. For a given species, the XANES spectra were found to be almost identical, regardless of the exchange-correlation functional used to generate

their geometries. For illustrations in this study, we have therefore chosen those generated using B3LYP, for consistency with the FPMD simulations that used the BLYP-type functionals.

FPMD-generated complex conformations, also used in XANES calculations, were taken from extensive simulations analogous to our previous study of Au^I complexes in hydrothermal solutions (Pokrovski et al. 2015). However, calculating a XANES spectrum from each FPMD snapshot using the FD method would be computationally too demanding in light of the too large number of FPMD snapshots (at least 100) needed to fully represent the FPMD trajectories. Therefore, a limited number of representative conformations from the FPMD simulations for a given Au complex has been extracted using a clustering method (six configurations per species; see Online Materials¹ for details). For each of the four selected Au species, the six extracted configurations (Online Materials¹ Fig. OM2) were used to calculate 6 XANES spectra by the FD method. The resulting spectra, weighted by the cluster size (i.e., number of configurations in each cluster), were then summed up to obtain the average XANES spectrum expected to be representative of the whole set of FPMD snapshots for a given species. Water molecules beyond the first Au atomic shell were also considered in the calculation of the XANES spectra but were found to have a negligible effect, in agreement with the generally low sensitivity of the XAS signal to distant and distorted shells. The average FPMD-derived Au-S and Au-O distances for the S-bearing Au species are generally ~ 0.05 Å longer than their DFT-derived counterparts (Online Materials¹ Table OM2), but this difference has a minor effect on the calculated XANES spectra. The observed differences in calculated distances using the same BLYP functional and the same basis set are attributed to the use of a pseudopotential for Au^I in FPMD that approximates the effect of core electrons. This approximation is required in FPMD simulations of liquids to significantly reduce the computer time, whereas the far less computationally demanding static DFT methods treat both core and valence electrons explicitly. Similar minor discrepancies in the calculated distances between static DFT and FPMD have also been found for other metals (e.g., Spezia et al. 2008, 2012). The FPMD-derived spectra for the four Au-S species were compared with their static DFT-derived spectra and with the experiment (Online Materials¹ Figs. OM3 and OM4).

RESULTS

Gold solubility

The obtained Au concentrations averaged over all data points from transmission and fluorescence scans are $0.004 \pm 0.002m$ and $0.007 \pm 0.004m$ (± 2 standard deviations, 2 s.d.) in experiments 1 and 2, respectively (see Online Materials¹ for details). These values are in excellent agreement with equilibrium Au solubility predictions using the thermodynamic properties of sulfur species and Au complexes established in recent studies (Pokrovski et al. 2015; Kokh et al. 2020 and references therein). It can be seen in Figure 1b that $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3$ is predicted to be by far the dominant Au species in the acidic run (experiment 1), whereas the concentrations of the traditional sulfide species such as $\text{Au}(\text{HS})_2$ and $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})^0$, are 50 to 100 times smaller. Likewise, in the basic pH run (experiment 2), $\text{Au}(\text{HS})_2$ is ~ 100 times more abundant than $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3$. Thus, our measurements provide robust independent support of the recently suggested Au speciation scheme involving the Au-trisulfur ion complex, which plays an important role in acidic-to-neutral S-rich fluids (Pokrovski et al. 2015, 2019), whereas the traditional hydrogen sulfide complex $\text{Au}(\text{HS})_2$ quantitatively accounts for Au speciation and solubility in neutral to moderately alkaline fluids (e.g., Seward 1973; Pokrovski et al. 2009a, 2014). Our new data, together with recent extensive, in situ and ex situ experiments within the hydrothermal T - P range (200–500 °C, <1 kbar), do not provide evidence for additional or alternative Au-S-type complexes invoked in some older studies conducted before the discovery of the trisulfur ion; e.g., $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})^0$, $\text{Au}(\text{HS})(\text{SO}_2)^0$, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})_3^0$, $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ (Seward 1973; Hayashi and Ohmoto

1991; Loucks and Mavrogenes 1999; Pokrovski et al. 2009a), even though it cannot be fully excluded that these or other species might be present in aqueous fluids outside the *T-P* compositional range covered so far. The contrasting Au speciation evidenced by our solubility experiments and thermodynamic modeling allows us to further evaluate the applicability of the HR-XAS method combined with molecular modeling to distinguish among the different Au-S species.

Gold HR-XANES spectra

It can be seen in Figure 3 that the use of HERFD mode provides a spectacular improvement in the spectral resolution, with each spectral feature neatly emphasized and background absorption removed, compared to “traditional” fluorescence or transmission acquisition modes. For example, the HR-XANES spectrum of the AuCl_4^- complex from a standard HAuCl_4 solution used for calibration (Fig. 3a) is characterized by a very intense pre-edge feature due to 2p-5d electron transition typical for square-planar coordinated Au^{III} compounds (e.g., Pokrovski et al. 2009b) and at least three distinct post-edge resonances, whereas all these features are significantly damped in the nominal-resolution spectrum. Likewise, the HR-XANES spectra of Au^{I} sulfur complexes from both hydrothermal experiments show a neatly expressed narrow white line at $\sim 11\,920$ eV and an intense post-edge resonance at $\sim 11\,930$ eV, whereas their transmission spectra exhibit high noise and barely distinguishable features (Fig. 3b). Note that even though nominal-resolution fluorescence spectra on similar solutions, using longer acquisition times and higher Au concentrations recorded in recent studies, were characterized by higher signal-to-noise ratios (Pokrovski et al. 2009a, 2015), they still had poorly resolved spectral shapes (Fig. 3b).

By contrast, there are small but systematic differences in HR-XANES spectra of the two experiments here, with a higher magnitude of the white line and a larger width of the post-edge

resonance with its tail shifted to higher energies for experiment 1, as apparent in Figure 4. Because the exact electronic-level interpretation of the origin of different XANES spectra resonances for aqueous species of the same metal redox state and coordination is difficult at present, here we have chosen a more empirical, but far more practical, approach by direct comparisons with FDMNES-simulated XANES spectra of different Au-S species. Their structures were either generated by static DFT calculations or extracted from FPMD configurations as six representative geometric clusters averaged according to their respective weights (Online Materials¹ Fig. OM3). It can be seen in Figure 4 that these theoretical XANES spectra of $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ and $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ exhibit essentially the same differences as the experimental spectra, with higher white-line amplitude and a first post-edge main resonance shift toward higher energies for the $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ cluster. Note that minor variations in the geometry and Au-ligand interatomic distances of structures generated by both static DFT with different exchange-correlation functionals, and averaged FPMD clusters extracted from a large number of snapshots, were found to produce similar FDMNES-calculated XANES spectra for a given species, but distinct energy positions and resonance features among the different species (Online Materials¹ Fig. OM3). It is thus concluded that, at least in the case of Au^{I} -S complexes formed at our conditions, the observed differences in the HR-XANES spectra are mostly due to the presence of additional S atoms in the next-nearest shell of Au, arising from the S_3^{2-} ligand. Note that neither EXAFS nor lower-resolution XANES spectra (Pokrovski et al. 2009a, 2015; Trigub et al. 2017a) were able to provide such evidence that can only be gained from HR-XANES data such as those of the present study.

Furthermore, XANES spectra for two other, more stoichiometrically and structurally contrasting, Au^{I} -S complexes, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})^0$ and $\text{Au}(\text{S}_3)_2^-$, were also modeled using the FDMNES code (Fig. 5; Online Materials¹ Fig. OM4). As ex-

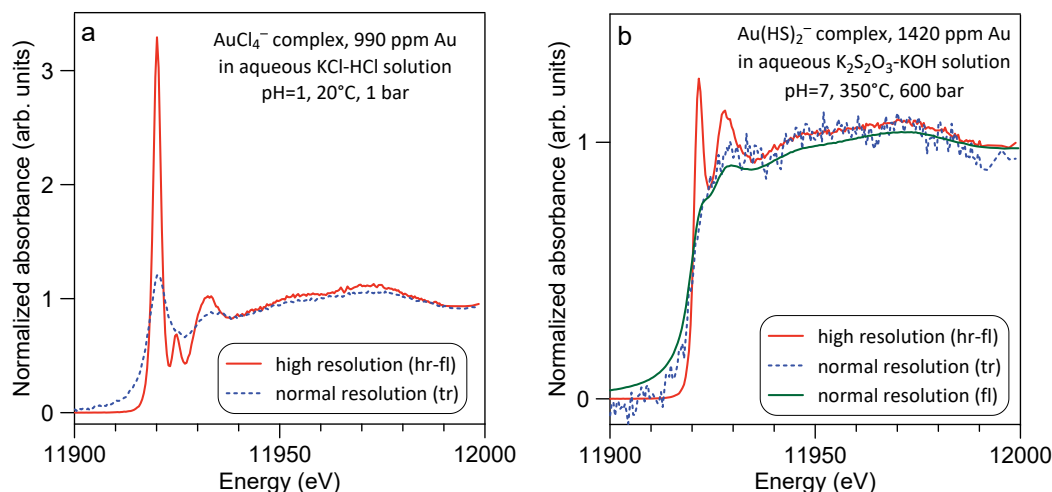


FIGURE 3. Comparison of Au L_3 -edge XANES spectra of aqueous (a) auric chloride (calibration solution) and (b) auroous sulfide (experiment 2) solutions at the indicated *T-P* and composition, recorded in nominal (normal) resolution transmission (tr) and high-resolution HERFD (hr-fl) modes. Also shown for comparison is a normal-resolution fluorescence spectrum (fl) from a previous experiment at similar *T*, pH, and S speciation (experiment 3 in Pokrovski et al. 2009a). Note the spectacular improvement in the spectral quality and information in HERFD mode, with each spectral feature neatly emphasized, whereas the normal-resolution spectra are poorly resolved and/or much noisier especially at elevated temperatures (e.g., tr mode in panel b).

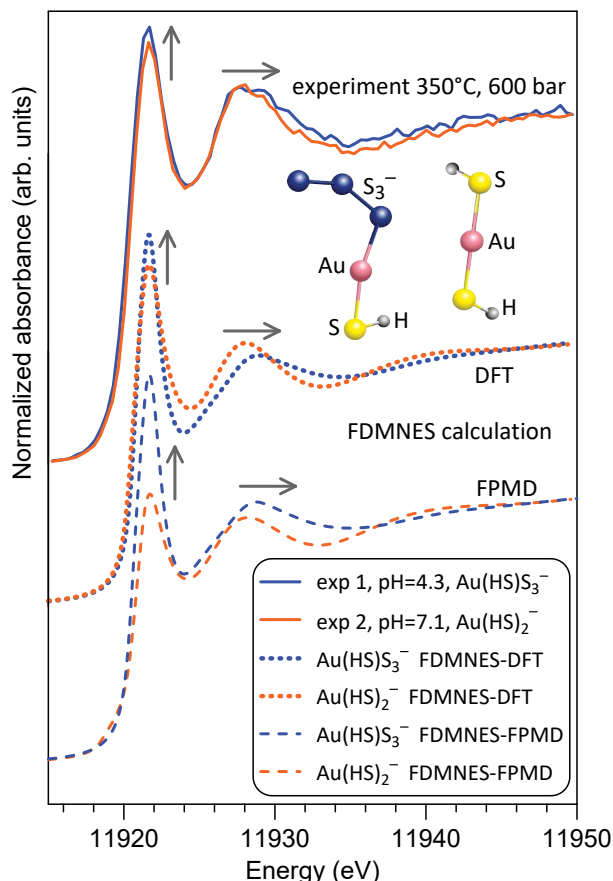


FIGURE 4. Comparison between measured and calculated Au L_3 -edge HR-XANES spectra of aqueous Au species. Measured spectra (solid curves) are from the two experiments of this study at 350 °C and 600 bar in acidic (exp 1) and slightly alkaline (exp 2) sulfidic solutions, in which $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ and $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ are predicted to be the major species, respectively (see Fig. 1b). Simulated XANES spectra are obtained by FDMNES calculations using the species structures from DFT geometry optimizations (dotted curves) and shown in ball-and-stick style (Au = pink; S = yellow; S_3^- = blue; H = gray), and using the FPMDS extracted representative clusters of configurations averaged according to their respective weights (see Online Materials¹). Gray arrows indicate differences in the experimental spectra, showing a slightly higher white-line amplitude and higher-energy broadening of the first post-edge resonance in the acidic solution. The same differences are apparent between the calculated spectra, supporting the change in Au speciation from $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ in acidic to $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ in alkaline solution, which can only be directly revealed by the high-resolution spectroscopic approach.

pected, the calculated spectra of each species strongly contrast in shape and show significant energy shifts and amplitude differences compared with the experimental spectra. These differences further attest to the much smaller (if any) contributions of those species to the Au fluid-phase speciation and the resulting gold solubility measured in this study, as also confirmed by thermodynamic predictions (e.g., Fig. 1). In conclusion, our data provide direct spectroscopic evidence, which could only be gained using high-resolution XAS methods, for the existence of the $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ complex in hydrothermal fluids. Its existence is also consistent with available less direct spectroscopic, solubility, and molecular

simulations acquired so far and interpreted by taking account of the S_3^{2-} ion in the aqueous sulfur speciation scheme (Mei et al. 2013; Pokrovski et al. 2015, 2019).

IMPLICATIONS

Our results highlight the potential of the high-resolution XAS methods for in situ studies of metal speciation in aqueous fluids at elevated temperatures and pressures and, in particular, for resolving minor atomic-level differences in aqueous species structures and coordination environment, otherwise inaccessible by classical spectroscopy methods (Fig. 4). Behind these small structural differences are “hidden,” however, large differences in complex stoichiometry and ligand identity that greatly impact the overall metal solubility and mobility in geological fluids (Fig. 1). As a result, to be fully successful in resolving chemical speciation, high-resolution spectroscopy should be combined with direct metal solubility measurements and thermodynamic and molecular modeling.

Through this combination, our study offers new insight into the long-standing debate about how gold could be massively carried by hydrothermal fluids and form large economic deposits on Earth. In particular, our study provides direct spectroscopic confirmation of the importance of sulfur radical species, such as the trisulfur ion S_3^{2-} , for transporting gold in geological fluids. Gold-trisulfur complexes operate within the acidic-to-neutral pH range of sulfide/sulfate-bearing hydrothermal fluids at temperatures above 300 °C, by significantly increasing Au solubility and mobility compared to common Au complexes with Cl^- and

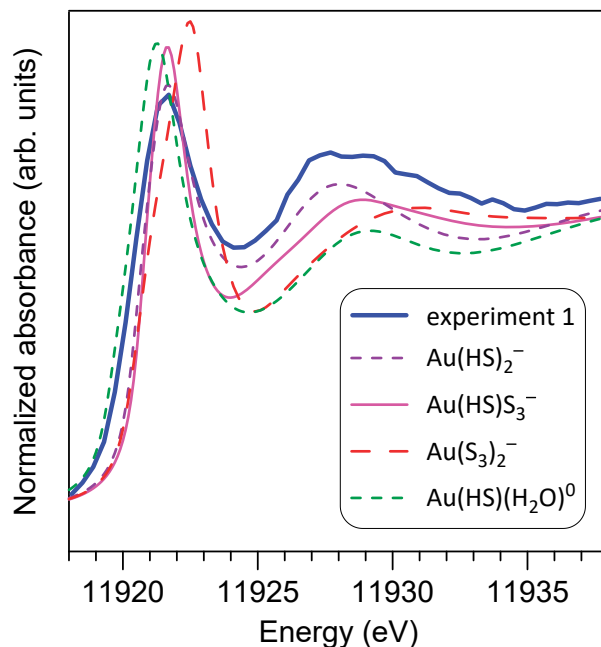


FIGURE 5. Comparison of the Au L_3 -edge XANES spectrum measured in the hydrothermal fluid of experiment 1 with FDMNES-simulated spectra of different Au-complexes whose structures are generated by DFT geometry optimizations using the B3LYP functional. The best match of the experimental spectrum is achieved with the $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ complex, in agreement with thermodynamic calculations of Au speciation and solubility for this experiment (Fig. 1b).

HS⁻ ligands traditionally considered in economic geology and geochemistry research. As such, S₃⁻ may significantly contribute to gold transfer and concentration in the convergent margin geodynamic settings hosting porphyry Cu-Au-Mo and related deposits that are characterized by large S fluxes and redox conditions of the sulfide-sulfate(-sulfur dioxide) coexistence (e.g., Hedenquist and Lowenstern 1994; Einaudi et al. 2003; Kouzmanov and Pokrovski 2012), and all of these are favorable for S₃⁻ (Colin et al. 2020).

Furthermore, the high capacity of S₃⁻ to solubilize gold in solution may, potentially, be used to improve both the efficiency and safety of methods of gold recovery from ore that yet employ highly toxic chemicals such as cyanide or mercury harmful to the environment (e.g., Adams 2005). The S₃⁻ ligand may also be exploited in aqueous-media synthesis of gold nanomaterials that uses organic thiol ligands for stabilizing gold nanoparticles in solution and controlling their specific properties (e.g., Häkkinen 2012).

Further developments of integrated HR-XAS methods, which combine both in situ solubility and structural measurements with physical-chemical modeling, applied to magmatic-hydrothermal fluids (and potentially silicate melts) at elevated *T-P* are expected to help in clarifying other yet poorly known aspects of gold speciation and its ubiquitous link with sulfur. Those concern, for example, the effect of traditional polysulfide ligands S_n⁻, which may be abundant in low-temperature (<150 °C) hydrothermal systems (e.g., Berndt et al. 1994), and of the S₂⁻ radical ion that is stable at closer-to-magmatic temperatures (>450–500 °C; Pokrovski et al. 2019; Colin et al. 2020), as well of mixed-ligand species or alkali-ion pairs (e.g., Na-Cl-HS-S₃; Zajacz et al. 2010), all of them potentially contributing to the exceptional mobility of the most inert metal of the Periodic Table in sulfur-bearing planetary fluids.

ACKNOWLEDGMENTS

I. Kieffer, E. Lahera, O. Proux, and M. Rovezzi are acknowledged for their help with the synchrotron experiments. Special thanks go to Y. Joly for advice on XANES spectra modeling. Comments by Associate Editor D. Neuville and two anonymous referees greatly improved this article.

FUNDING

This work was funded by the French National Research Agency (Grant RadicalS – ANR-16-CE31-0017), the Institut Carnot ISIFoR (Grant OrPet), and the Centre National de la Recherche Scientifique (Grant PtS3-MétalloMix-2021). We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for access to beam time and infrastructure, and the Grand Équipement National pour Calcul Intensif (GENCI) and the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS) for access to high-performance computing facilities. The FAME-UHD project is supported by the French Grand Emprunt EquipEx (EcoX ANR-10-EQPX-27-01), the CEA-CNRS CRG consortium, and the INSU-CNRS. The Cluster of Excellence MATISSE led by Sorbonne University is supported by the ANR Investissement d'Avenir (ANR-11-IDEX-0004-02).

REFERENCES CITED

- Adams, M.D. (2005) *Advances in Gold Ore Processing*. Elsevier.
- Amestoy, P.R., Guermouche, A., L'Excellent, J.-Y., and Pralet, S. (2006) Hybrid scheduling for the parallel solution of linear systems. *Parallel Computing*, 32, 136–156.
- Barré, G., Truche, L., Bazarkina, E.F., Michels, R., and Dubessy, J. (2017) First evidence of the trisulfur radical ion S₃⁻ and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chemical Geology*, 462, 1–14.
- Bazarkina, E.F., Pokrovski, G.S., and Hazemann, J.-L. (2014) Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146, 107–131.
- Becke, A.D. (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098–3100.
- (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- Berndt, M.E., Buttram, T., Earley, D.L., and Seyfried, W.E. (1994) The stability of gold polysulfide complexes in aqueous sulfide solutions: 100 to 150 °C and 100 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 587–594.
- Boyle, R.W. (1969) Hydrothermal transport and deposition of gold. *Economic Geology*, 64, 112–115.
- Brugger, J., Liu, W., Etschmann, B., Mei, Y., Sherman, D.M., and Testemale, D. (2016) A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? *Chemical Geology*, 447, 219–253.
- Bunău, O., and Joly, Y. (2009) Self-consistent aspects of X-ray absorption calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 21, 345501.
- Bussi, G., Donadio, D., and Parrinello, M. (2007) Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, 126, 014101/1–7.
- Campbell, J.L., and Papp, T. (2001) Widths of the atomic K-N₇ levels. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77, 1–56.
- Colin, A., Schmidt, C., Pokrovski, G.S., Wilke, M., Borisova, A.Y., and Toplis, M.J. (2020) In situ determination of sulfur speciation and partitioning in aqueous fluid-silicate melt systems. *Geochemical Perspectives Letters*, 14, 31–35.
- Driesner, T., and Heinrich, C.A. (2007) The system H₂O–NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1000 °C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X_{NaCl}. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4880–4901.
- Einaudi, M.T., Hedenquist, J.W., and Inan, E.E. (2003) Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: transitions from porphyry to epithermal environments. In S.F. Simmons and I.J. Graham, Eds., *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth*. Society of Economic Geologists Special Publication, 10, 285–313.
- Elam, W.T., Ravel, B.D., and Sieber, J.R. (2002) A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations. *Radiation Physical Chemistry*, 63, 121–128.
- Frimmel, H.E. (2008) Earth's continental crustal gold endowment. *Earth and Planetary Science Letters*, 267, 45–55.
- Garofalo, P.S., Fricker, M.B., Günther, D., Bersani, D., and Paolo Lottici, P. (2014) Physical-chemical properties and metal budget of Au-transporting hydrothermal fluids in orogenic deposits. *Geological Society of London Special Publication*, 402, 71–102.
- Goedecker, S., Teter, M., and Hutter, J. (1996) Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54, 1703–1710.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H. (2010) A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFTD) for the 94 elements H–Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132, 154104/1–19.
- Guda, S.A., Guda, A.A., Soldatov, M.A., Lomachenko, K.A., Bugaev, A.L., Lambert, C., Gawelda, W., Bressler, C., Smolentsev, G., Soldatov, A.V., and Joly, Y. (2015) Optimized finite difference method for the full-potential XANES simulations. Application to molecular adsorption geometries in MOFs and metal-ligand intersystem crossing transients. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11, 4512–4521.
- Häkkinen, H. (2012) The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature Chemistry*, 4, 443–455.
- Hartigan, J.A., and Wong, M.A. (1979) A *k*-means clustering algorithm. *Applied Statistics*, 28, 100–108.
- Hayashi, K.I., and Ohmoto, H. (1991) Solubility of gold in NaCl and H₂S-bearing aqueous solutions at 250–350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2111–2126.
- Hedenquist, J.W., and Lowenstern, J.B. (1994) The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370, 519–527.
- Helgeson, H.C., and Garrels, R.M. (1968) Hydrothermal transport and deposition of gold. *Economic Geology*, 63, 622–635.
- Jacquemet, N., Guillaume, D., Zwick, A., and Pokrovski, G.S. (2014) In situ Raman spectroscopy identification of the S₃ ion in S-rich hydrothermal fluids from synthetic fluid inclusions. *American Mineralogist*, 99, 1109–1118.
- Joly, Y. (2001) X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin tin approximation. *Physical Review B*, 63, 125120.
- (2020) FDMNES User's Guide. <http://fdmnes.neel.cnrs.fr/>.
- Kokh, M.A., Assayag, N., Mounic, S., Cartigny, P., Gurenko, A., and Pokrovski, G.S. (2020) Multiple sulfur isotope fractionation in hydrothermal systems in the presence of radical ions and molecular sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 285, 100–128.
- Kouzmanov, K., and Pokrovski, G.S. (2012) Hydrothermal controls on metal distribution in Cu(-Au-Mo) porphyry systems. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 16, 573–618.
- Lee, C., Yang, W., and Parr, R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785–789.
- Llorens, I., Lahera, E., Del Net, W., Proux, O., Braillard, A., Hazemann, J.-L., Prat, A., Testemale, D., Dermigny, Q., Gelebart, F., and others (2012) High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an X-ray absorption spectroscopy beamline. *Review of Scientific Instruments*, 83, 063104.
- Loucks, R.R., and Mavrogenes, J.A. (1999) Gold solubility in supercritical hydro-

- thermal brines measured in synthetic fluid inclusions. *Science*, 284, 2159–2163.
- Mei, Y., Sherman, D.M., Liu, W., and Brugger, J. (2013) Complexation of gold in S_2 -rich hydrothermal fluids: Evidence from ab-initio molecular dynamics simulations. *Chemical Geology*, 347, 34–42.
- Mei, Y., Liu, W.H., Sherman, D.M., and Brugger, J. (2014) Metal complexation and ion hydration in low density hydrothermal fluids: Ab initio molecular dynamics simulation of Cu(I) and Au(I) in chloride solutions (25–1000 °C, 1–5000 bar). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 196–212.
- Merkulova, M., Mathon, O., Glatzel, P., Rovezzi, M., Batanova, V., Marion, P., Boiron, M.-C., and Manceau, A. (2019) Revealing the chemical form of ‘invisible’ gold in natural arsenian pyrite and arsenopyrite with high energy-resolution X-ray absorption spectroscopy. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 1905–1914.
- Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996a) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865–3868.
- Perdew, J.P., Ernzerhof, M., and Burke, K. (1996b) Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105, 9982–9985.
- Pokrovski, G.S., and Dubessy, J. (2015) Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 411, 298–309.
- Pokrovski, G.S., and Dubrovinsky, L.S. (2011) The S_3 ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. *Science*, 331, 1052–1054.
- Pokrovski, G.S., Zakirov, I.V., Roux, J., Testemale, D., Hazemann, J.-L., Bychkov, A.Y., and Golikova, G.V. (2002) Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500 °C: Implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3453–3480.
- Pokrovski, G.S., Roux, J., Hazemann, J.-L., and Testemale, D. (2005) An X-ray absorption spectroscopy study of argutite solubility and germanium aqueous speciation in hydrothermal fluids to 500 °C and 400 bar. *Chemical Geology*, 217, 127–145.
- Pokrovski, G.S., Borisova, A.Y., Roux, J., Hazemann, J.-L., Petdang, A., Tella, M., and Testemale, D. (2006) Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure and solubility study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4196–4214.
- Pokrovski, G.S., Roux, J., Hazemann, J.-L., Borisova, A.Y., Gonchar, A.A., and Lemesko, M.P. (2008) In situ X-ray absorption spectroscopy measurement of vapor-brine fractionation of antimony at hydrothermal conditions. *Mineralogical Magazine*, 72, 667–681.
- Pokrovski, G.S., Tagirov, B.R., Schott, J., Hazemann, J.-L., and Proux, O. (2009a) A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in-situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5406–5427.
- Pokrovski, G.S., Tagirov, B.R., Schott, J., Bazarkina, E.F., Hazemann, J.-L., and Proux, O. (2009b) An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 259, 17–29.
- Pokrovski, G.S., Akinfiev, N.N., Borisova, A.Y., Zotov, A.V., and Kouzmanov, K. (2014) Gold speciation and transport in geological fluids: Insights from experiments and physical-chemical modelling. *Geological Society of London Special Publication*, 402, 9–70.
- Pokrovski, G.S., Kokh, M.A., Guillaume, D., Borisova, A.Y., Gisquet, P., Hazemann, J.-L., Lahera, E., Del Net, W., Proux, O., Testemale, D., and others (2015) Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 13484–13489.
- Pokrovski, G.S., Kokh, M.A., Proux, O., Hazemann, J.-L., Bazarkina, E.F., Testemale, D., Escoda, C., Boiron, M.-C., Blanchard, M., Aigouy, T., Gouy, S., de Parseval, P., and Thibaut, M. (2019) The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system. *Ore Geology Reviews*, 109, 545–563.
- Pokrovski, G.S., Escoda, C., Blanchard, M., Testemale, D., Hazemann, J.-L., Gouy, S., Kokh, M.A., Boiron, M.-C., de Parseval, F., Aigouy, T., and others (2021) An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems. *Geochemical Perspectives Letters*, 17, 39–44.
- Proux, O., Lahera, E., Del Net, W., Kieffer, I., Rovezzi, M., Testemale, D., Irar, M., Thomas, S., Aguilar-Tapia, A., Bazarkina, E.F., and others (2017) High energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy: A new powerful structural tool in environmental biogeochemistry sciences. *Journal of Environmental Quality*, 46, 1146–1157.
- Ravel, B., and Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 537–541.
- Saunders, J.E., Pearson, N.J., O'Reilly, S.Y., and Griffin, W.L. (2018) Gold in the mantle: A global assessment of abundance and redistribution processes. *Lithos*, 322, 376–391.
- Schmidt, C., and Seward, T.M. (2017) Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H_2S , HS^- , SO_2 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S_2 and H_2O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature. *Chemical Geology*, 467, 64–75.
- Seward, T.M. (1973) Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 379–399.
- (1989) The hydrothermal chemistry of gold and its implications for ore formation: Boiling and conductive cooling as examples. *Economic Geology Monograph*, 6, 398–404.
- Spezia, R., Bresson, C., Auwer, C.D., and Gaigeot, M.-P. (2008) Solvation of Co(III)-cysteinate complexes in water: A DFT-based molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 6490–6499.
- Spezia, R., Beuchat, C., Vuilleumier, R., D'Angelo, P., and Gagliardi, L. (2012) Unravelling the hydration structure of ThX_4 ($X = Br, Cl$) water solutions by molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116, 6465–6475.
- Tagirov, B.R., Trigub, A.L., Filimonova, O.N., Kvashnina, K.O., Nickolsky, M.S., Lafuerza, S., and Chareev, D.A. (2019) Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: Insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 240–261.
- Testemale, D., Hazemann, J.-L., Pokrovski, G.S., Roux, J., Joly, Y., Argoud, R., and Geaymond, O. (2004) Structural and electronic evolution of the $As(OH)_3$ molecule in high-temperature aqueous solutions: An X-ray absorption investigation. *The Journal of Chemical Physics*, 121, 8973–8982.
- Testemale, D., Argoud, R., Geaymond, O., and Hazemann, J.-L. (2005) High pressure/high temperature cell for X-ray absorption and scattering techniques. *Review of Scientific Instruments*, 76, 043905 043905–043909.
- Testemale, D., Pokrovski, G.S., and Hazemann, J.-L. (2011) Speciation of As^{III} and As^V in hydrothermal fluids by in-situ X-ray absorption spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, 23, 379–390.
- Trigub, A.L., Tagirov, B.R., Kvashnina, K.O., Lafuerza, S., Filimonova, O.N., and Nickolsky, M.S. (2017a) Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions. *Chemical Geology*, 471, 52–64.
- Trigub, A.L., Tagirov, B.R., Kvashnina, K.O., Chareev, D.A., Nickolsky, M.S., Shiryayev, A.A., Baranova, N.N., Kovalchuk, E.V., and Mokhov, A.V. (2017b) X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system. *American Mineralogist*, 102, 1057–1065.
- van Bokhoven, J.A., Louis, C., Miller, J.T., Tromp, M., Safonova, O.V., and Glatzel, P. (2006) Activation of oxygen on gold/alumina catalysts: In situ high energy-resolution fluorescence and time-resolved X-ray spectroscopy. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 45, 4651–4654.
- VandeVondele, J., and Hutter, J. (2007) Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *The Journal of Chemical Physics*, 127, 114105.
- VandeVondele, J., Krack, M., Mohamed, F., Parrinello, M., Chassaing, T., and Hutter, J. (2005) Quickstep: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 167, 103–128; <http://www.cp2k.org>.
- Zajacz, Z., Seo, J.H., Candela, P.A., Piccoli, P.M., Heinrich, C.A., and Guillong, M. (2010) Alkali metals control the release of gold from volatile-rich magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 297, 50–56.

MANUSCRIPT RECEIVED APRIL 2, 2021

MANUSCRIPT ACCEPTED MAY 30, 2021

MANUSCRIPT HANDLED BY DANIEL R. NEUVILLE

Endnote:

¹Deposit item AM-22-38008, Online Materials. Deposit items are free to all readers and found on the MSA website, via the specific issue's Table of Contents (go to http://www.minsocam.org/MSA/AmMin/TOC/2022/Mar2022_data/Mar2022_data.html).

TITLE : Impact of sulfur on the fate of platinoids in hydrothermal fluids

ABSTRACT :

The goal of this thesis is to better quantify the role of sulfur-bearing hydrothermal fluids in the transport of critical chalcophile metals such as platinoids (PGE). Knowledge of the chemical complexes formed between these metals and sulfur ligands is essential to predict the solubility and transport of these metals as a function of fluid composition (e.g., sulfur concentration and speciation, pH, fO_2) over a wide range of temperatures and pressures in the Earth's crust. However, this knowledge yet remains elusive. In particular, the exact impact of both traditional major sulfide ligands (HS^-/H_2S) and the trisulfur radical ion $S_3^{\bullet-}$ recently discovered at hydrothermal conditions on the mobilization of these metals, remains both inconsistent and controversial. To fill this gap, in this work we use three complementary approaches: i) hydrothermal reactor solubility experiments under controlled conditions; ii) in situ synchrotron X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements; and iii) structure and stability modeling of complexes by thermodynamic and molecular dynamics methods, to quantify, systematically for the first time, the speciation and solubility of Pt and Pd in $H_2S/HS/S_3^{\bullet-}$ -bearing hydrothermal fluids.

The major results of our work is the demonstration for the first time of the formation of two key complexes responsible for the transport of Pt and Pd: $(Pt/Pd)(HS)_4^{2-}$ in sulfide solutions and $(Pt/Pd)(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ in sulfide-sulfate solutions, at temperatures between 50 and 300 °C and pressures between up to at least 1 kbar. These new results allowed us to generate thermodynamic stability constants for these complexes, and to use them to predict the solubility of Pt- and Pd-bearing sulfide solid phases (PtS, PtS₂, PdS). Our predictions show that the transport of platinoids has been largely underestimated, by a factor of at least 1000 to 10000 in previous studies because they all ignored the role of the $S_3^{\bullet-}$ ion.

In summary, our results have elucidated, for the first time and in a systematic manner, the nature and stability of the major forms of platinum and palladium in S-bearing geological fluids, and have better quantified the action of sulfur and its radicals on critical metals transfers in the lithosphere. The results of our work have applications for metallogeny and mineral resources, geochemical tracing and noble metal based nanotechnologies.

AUTEUR : Clément LASKAR

TITRE : Impact du soufre sur le transport des platinoïdes par les fluides hydrothermaux

DIRECTEUR DE THESE : Gleb POKROVSKI

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, le 8 mars 2022

RESUME :

Le but de ce travail de thèse est de mieux quantifier le rôle des fluides hydrothermaux porteurs de soufre dans le transport de métaux critiques chalcophiles comme les platinoïdes (PGE). La connaissance des complexes chimiques qu'ils forment avec les ligands soufrés est essentielle pour prédire la solubilité et le transport de ces métaux en fonction de la composition chimique du fluide (e.g., concentration et spéciation de soufre, pH, fO_2) dans une large gamme de température et pression de la croûte terrestre. Toutefois cette connaissance est encore très incomplète et parfois contradictoire. En particulier, l'impact sur la mobilisation de ces métaux de nouvelles formes de soufre, les ions radicalaires trisulfures $S_3^{\bullet-}$, récemment découverts dans les conditions hydrothermales, demeure inconnu. Pour combler cette lacune, dans ce travail nous avons mis en œuvre trois approches complémentaires : i) expériences de solubilité en réacteur hydrothermal en conditions contrôlées; ii) mesures par spectroscopie d'absorption de rayons X in situ (XAS) sur synchrotron; et iii) modélisation de structure et de stabilité de complexes par méthodes thermodynamiques et de dynamique moléculaire.

Le principal résultat de ce travail est la mise en évidence, pour la première fois, de la formation de deux complexes majeurs responsables du transport de Pt et Pd, $(Pt/Pd)(HS)_4^{2-}$ dans des solutions sulfurées et $(Pt/Pd)(HS)_2(S_3)_2^{2-}$ dans des solutions contenant sulfate et sulfure, à des températures entre 50 et 300 °C et à des pressions jusqu'à 1 kbar. Ces nouveaux résultats ont permis de générer les constantes thermodynamiques de réactions de formation de ces complexes. Ces constantes ont été utilisées pour prédire la solubilité des sulfures de platinoïdes (PtS, PtS₂, PdS). Nos prédictions montrent que le transport des platinoïdes a été largement sous-estimé, d'un facteur au moins 1000 à 10 000, dans les travaux antérieurs qui ont tous ignoré le rôle de l'ion $S_3^{\bullet-}$.

En résumé, nos résultats ont permis d'élucider, pour la première fois et de manière systématique, la nature et la stabilité des principales formes du platine et du palladium dans les fluides géologiques, et de mieux quantifier l'action du soufre et de ses radicaux sur les transferts de matière dans la lithosphère. Ces résultats ont des applications à la fois pour la métallogénie et les ressources minérales, le traçage géochimique ou encore les nanotechnologies utilisant ces métaux.

MOTS CLES : métaux critiques, platine, palladium, molybdène, fluide hydrothermal, complexes sulfurés, constantes de stabilité, géochimie expérimentale, ressources minérales, thermodynamique, solubilité, spectroscopie d'absorption X, dynamique moléculaire.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Géochimie

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Géosciences Environnement Toulouse, 14, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse