

Экспериментальное исследование влияния состава гидротермального раствора на растворимость Sb_2S_3

Т. П. Дадзе, Г. А. Каширцева

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
dadze@iem.ac.ru, факс:(8-49652) 44-425; 49-687 тел.:(8-49652) 2-58-48

Ключевые слова: эксперимент, антимонит, растворимость, сероводород, соляная кислота

Ссылка: Дадзе, Т. П., Г. А. Каширцева (2011), Экспериментальное исследование влияния состава гидротермального раствора на растворимость Sb_2S_3 , *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6024, doi:10.2205/2011NZ000154.

Методом растворимости изучено влияние состава раствора на растворимость антимонита в системах $Sb_2S_3-H_2O$, $Sb_2S_3-HCl-H_2O$, $Sb_2S_3-H_2S-HCl-H_2O$ при $T=150-300^\circ C$ и давлении вдоль линии насыщенного пара воды. С целью выяснения влияния окислительной среды на растворимость Sb_2S_3 были проведены предварительные опыты при 200, 300 $^\circ C$ в системе $Sb_2S_3-HNO_3-H_2O$. Опыты проводили в автоклавах из сплава ВТ-8 объемом 20 см³. В качестве твердой фазы использовали кристаллы природного антимонита, которые помещали в титановые контейнеры и подвешивали в верхней части автоклава. Давление задавалось коэффициентом заполнения по PVT данным для воды. Растворы сероводорода готовили с использованием аппарата Киппа. Бидистиллированную воду, насыщаемую сероводородом, предварительно кипятили, при охлаждении продували аргоном и подкисляли соляной кислотой до pH=4.2 и pH=1.35. Концентрацию H_2S в растворе определяли перед загрузкой автоклава. Количество растворенного антимонита определяли методом потери веса. Полученные данные пересчитывали на содержание сурьмы в растворах. Результаты экспериментов представлены в таблице и на рисунках 1-3.

На рисунке 1 показана зависимость растворимости антимонита в воде от температуры в сравнении с данными других авторов, полученными в таких же условиях.

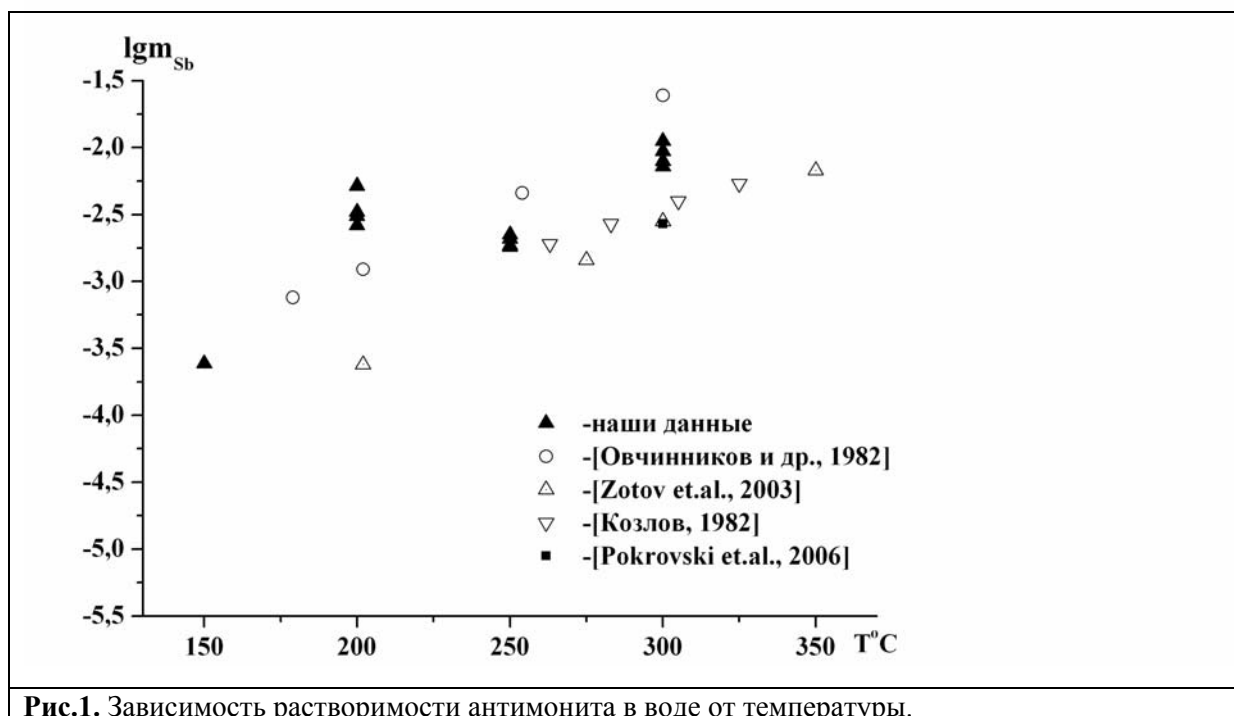


Рис.1. Зависимость растворимости антимонита в воде от температуры.

ДАДЗЕ И КАШИРЦЕВА: РАСТВОРИМОСТЬ Sb₂S₃

№ опыта	Sbp-p г/л	Sb мол/кг H ₂ O·10 ⁴	lgm _{Sb}	№ опыта	Sbp-p г/л	Sb мол/кг H ₂ O·10 ⁴	lgm _{Sb}
1	2	3	4	5	6	7	8
HCl+H ₂ S pH _{исх.} =4.2 150 ⁰ C				HCl+H ₂ S pH _{исх.} =1.35 150 ⁰ C			
C-163	0.0077	0.63	-4.20	C-102	0.022	1.77	-3.75
C-164	0.0099	0.81	-4.09	C-106	0.013	1.07	-3.98
C-161	0.0067	0.55	-4.26	C-103	0.027	2.22	-3.65
C-159	0.0097	0.79	-4.10				
C-218	0.0086	0.71	-4.15				
C-158	0.0073	0.60	-4.22				
200 ⁰ C				200 ⁰ C			
C-183	0.067	5.50	-3.26	C-61	0.258	21.19	-2.67
C-47	0.101	8.30	-3.08	C-60	0.179	14.17	-2.83
C-46	0.089	7.31	-3.14	C-59	0.048	3.94	-3.40
C-179	0.075	6.16	-3.21	C-58	0.062	5.09	-3.29
C-178	0.097	7.97	-3.10	C-57	0.069	5.67	-3.25
C-117	0.073	6.00	-3.22	C-56	0.097	7.97	-3.10
C-113	0.080	6.57	-3.18				
250 ⁰ C				250 ⁰ C			
C-147	0.230	18.64	-2.73	C-68	0.249	20.45	-2.69
C-54	0.140	11.09	-2.96	C-67	0.249	20.45	-2.69
C-52	0.106	8.71	-3.06	C-66	0.196	16.10	-2.79
C-143	0.108	8.87	-3.05	C-65	0.384	31.54	-2.50
C-142	0.110	9.04	-3.04	C-64	0.376	30.88	-2.51
C-141	0.160	13.55	-2.87	C-63	0.401	32.94	-2.48
C-140	0.180	14.54	-2.84				
300 ⁰ C				300 ⁰ C			
C-157	0.160	12.90	-2.89	C-75	0.885	72.69	-2.14
C-156	0.140	11.50	-2.94	C-74	1.361	110.00	-1.95
C-154	0.136	11.17	-2.95	C-73	1.733	142.30	-1.85
C-135	0.124	10.18	-2.99	C-72	1.620	130.00	-1.88
C-225	0.131	10.76	-2.97	C-71	1.573	129.20	-1.89
C-223	0.176	14.46	-2.84	C-70	1.682	138.00	-1.86
H ₂ O 150 ⁰ C				0.05m HCl 200 ⁰ C			
C-99	0.03	2.46	-3.61	C-55	0.145	11.91	-2.925
200 ⁰ C				C-230	0.134	11.01	-2.96
C-199	0.376	30.88	-2.51	C-232	0.183	15.03	-2.82
C-200	0.400	32.85	-2.48	250 ⁰ C			
C-201	0.322	26.45	-2.58	C-62	0.617	50.68	-2.30
C-203	0.316	25.95	-2.59	C-236	0.583	47.89	-2.36
250 ⁰ C				C-237	0.394	32.36	-2.49
C-204	0.222	18.23	-2.74	300 ⁰ C			
C-205	0.229	18.81	-2.73	C-69	1.929	158.44	-1.80
C-207	0.275	22.59	-2.65	C-242	0.882	72.44	-2.14
C-208	0.256	21.03	-2.68	C-92	1.08	88.71	-2.05
300 ⁰ C				0.05m HNO ₃ 200 ⁰ C			
C-209	1.148	94.29	-2.025	C-9	2.087	170.00	-1.77
C-210	1.377	113.10	-1.95	300 ⁰ C			
C-211	0.88	72.28	-2.14	C-17	2.725	220.00	-1.65
C-213	0.963	79.10	-2.10				

ДАДЗЕ И КАШИРЦЕВА: РАСТВОРИМОСТЬ Sb_2S_3

В системе $Sb_2S_3-H_2O$ основным комплексом, определяющим растворимость антимонита в воде, является гидросокомплекс $Sb(OH)_3$. Следует отметить удовлетворительное совпадение наших результатов с литературными данными.

Система $Sb_2S_3-H_2S-HCl-H_2O$ удовлетворительно описывает процессы, происходящие при формировании сурьмяных месторождений. Ранее в работе [Дадзе и Каширцева, 2010] мы отмечали, что увеличение концентрации H_2S в растворах от 0,002 до 0,1 м практически не оказывает влияние на растворимость Sb_2S_3 . На рисунке 2, показана зависимость растворимости антимонита от температуры в растворах содержащих HCl и H_2S с исходными $pH=4.2$ и $pH=1.35$ также в сравнении с другими авторами.

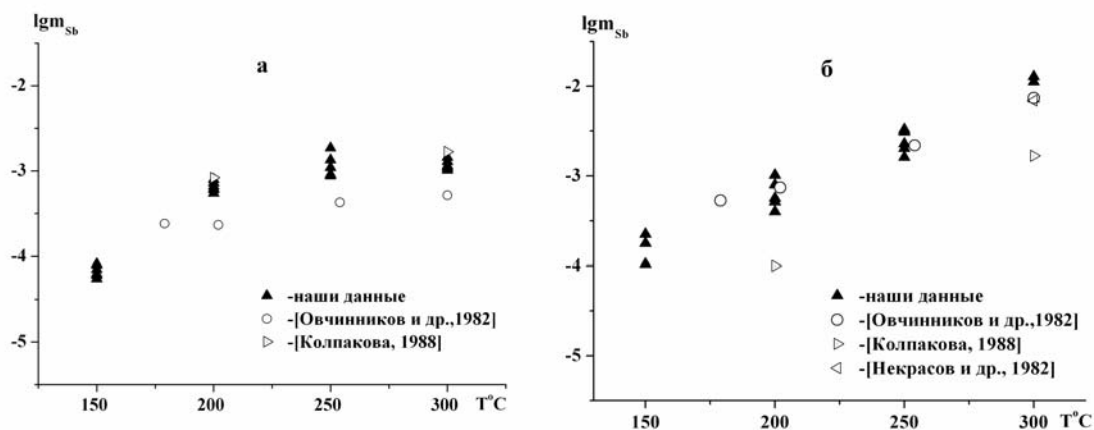


Рис.2. Зависимость растворимости антимонита в хлоридно-сульфидных растворах от температуры. а- $pH_{исх.}=4.2$; б- $pH_{исх.}=1.35$

Из рисунка 2 видно, что в более кислых гидротермальных растворах растворимость антимонита выше, чем в близейтральных. Это вероятно связано с тем, что растворение антимонита происходит с образованием как гидросульфидных, так и хлоридных комплексов, которые обеспечивают перенос сурьмы. Необходимо сказать, что данные работы [Овчинников и др., 1982] рассчитаны по уравнению, предложенному авторами.

На рисунке 3 представлены наши экспериментальные данные (взяты средние значения) по растворимости Sb_2S_3 в зависимости от температуры в разных по составу растворах.

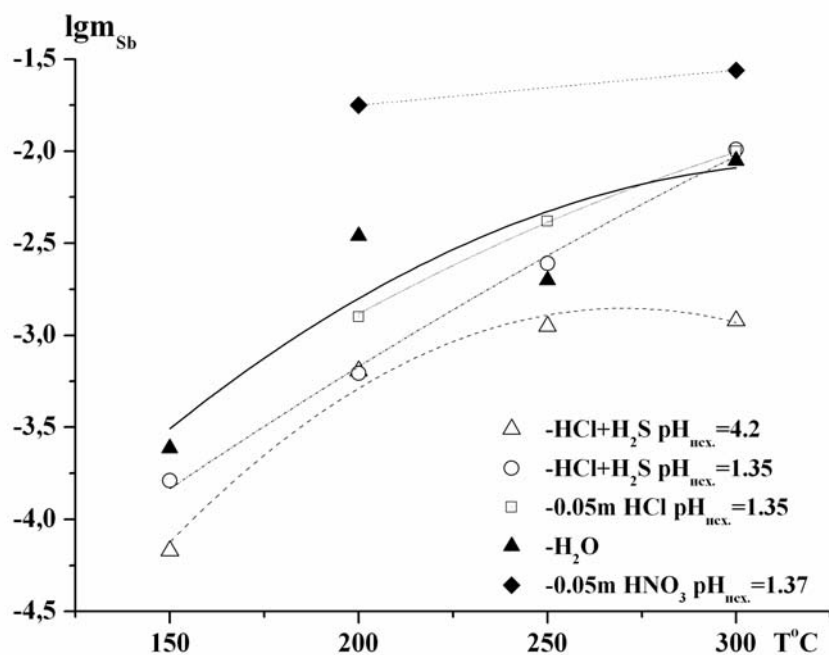


Рис. 3. Зависимость растворимости Sb_2S_3 от температуры в разных средах.

Из рисунка 3 видно, что на растворимость Sb_2S_3 в большей степени оказывают влияние температура, pH и окислительно-восстановительный потенциал раствора. Самое большое содержание сурьмы в растворе наблюдается в системе $Sb_2S_3 - HNO_3 - H_2O$.

Исследования, представленные в данной работе, показывают, что с большой долей вероятности можно сказать, что в чистой воде образование гидрооксокомплексов при невысоких содержаниях сульфидной серы обеспечивает такую растворимость Sb_2S_3 , которая достаточна для переноса сурьмы гидротермальными растворами.

Литература

Дадзе, Т. П., Г. А. Каширцева (2010), Экспериментальное исследование растворимости антимонита в гидротермальных растворах, *Тезисы докладов на XVI Российском совещании по экспериментальной минералогии*. Черноголовка 21-23 сентября, сс. 148-149,

Козлов, Е. Д. (1982), Миграция сурьмы и ртути в гидротермальных растворах (по экспериментальным данным), *Автореферат дисс. канд. г.-м. наук*. М.: Изд-во ИГЕМ АН СССР,

Колпакова, Н. Н. (1988), Физико-химические условия образования сурьмяной и золотой минерализации, *Автореферат дисс. канд. г.-м. наук*. М.: Изд-во ГЕОХИ АН СССР, 25 с.

Некрасов, И. Я., А. А. Конюшок, В. И. Сорокин (1982), *О форме существования золота(I) в сероводородных сурьмосодержащих растворах*, ДАН СССР, Том. 264, № 5, сс. 1228-1232,

Овчинников, Л. Н., Е. Д. Козлов, Р. П. Рафальский (1982), Растворимость антимонита в хлоридных растворах при повышенных температурах, *Геохимия*, № 9, сс. 1290-1297,

Pokrovski, G. S. Borisova A. YU., Roux J. et. al. (2006). Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.70, pp. 4196-4214, doi: 10.1016/j.gca.2006.06.1549

Zotov, A. V., N. D. Shikina, and N. N. Akinfiev (2003), Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex $Sb(OH)_3(aq)$ at hydrothermal conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, N. 11, pp. 1821-1836, doi: 10.1016/S0016-7037(00)01281-4