

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СУРЬМЫ(III) В КИСЛЫХ ВЫСОКОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 20–200°C МЕТОДАМИ КР-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2005 г. А. А. Боровиков\*, Л. В. Гущина\*, А. П. Шебанин\*\*, Г. Г. Павлова\*

\*Институт геологии СО РАН

\*\*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН

630090 Новосибирск, прос. Акад. Коптюга, 3

Поступила в редакцию 24.06.2004 г.

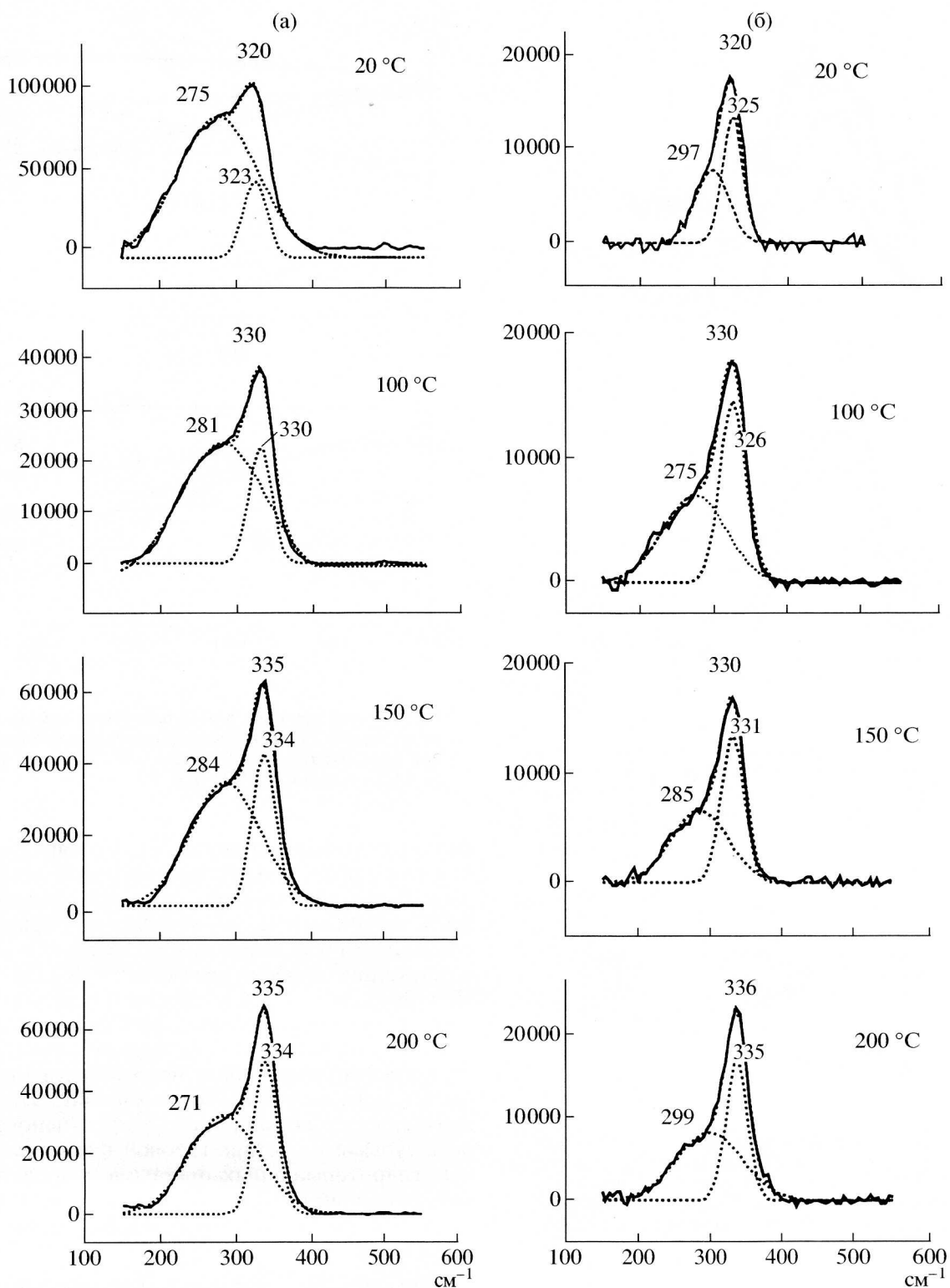
Сурьма является главным компонентом руд собственно сурьмяных гидротермальных месторождений, а также входит в состав минералов руд Au-Sb, Ag-Sb, Hg-Sb месторождений. Изучение форм переноса сурьмы в гидротермальных условиях позволяет получить результаты, на основе которых можно будет корректно оценить металлогенность рудообразующих гидротермальных растворов, формирующих сурьмяные руды и определить физико-химические факторы рудоотложения. Часто фиксируемое гетерогенное состояние гидротермальных рудообразующих флюидов (газовая фаза + вводно-солевая) ставит проблему переноса рудных компонентов, в частности сурьмы, в составе газовой фазы флюидов. Решение этих проблем имеет важное значение для развития теории гидротермального рудообразования.

Изучение комплексобразования Sb(III) в кислых высокохлоридных растворах в интервале температур 20–200°C методом КР-спектроскопии проводилось с использованием высокотемпературной кюветы для оптических исследований [1, 2]. Регистрация спектров в вертикальной и горизонтальной поляризации, возбуждаемых линией 514 нм аргонового лазера, производилась при помощи спектрометра "Ramanog U-1000". Спектральная ширина щелей при регистрации спектров составляла 15 см. Исходный раствор был приготовлен путем растворения металлической сурьмы при кипячении до насыщения в концентрированной соляной кислоте ( $\text{HCl} = 13 \text{ M}$ ). Концентрация в нем сурьмы достигала 0.58 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . При разбавлении исходного раствора концентрированной  $\text{HCl}$  в отношении 1 : 5 был получен второй рабочий раствор ( $C_{\text{Sb}} = 0.110 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$ ). Содержание сурьмы в растворах определялось с помощью атомно-абсорбционного анализа на спектрофотометре "Перкин-Эльмер" модели 3030 В.

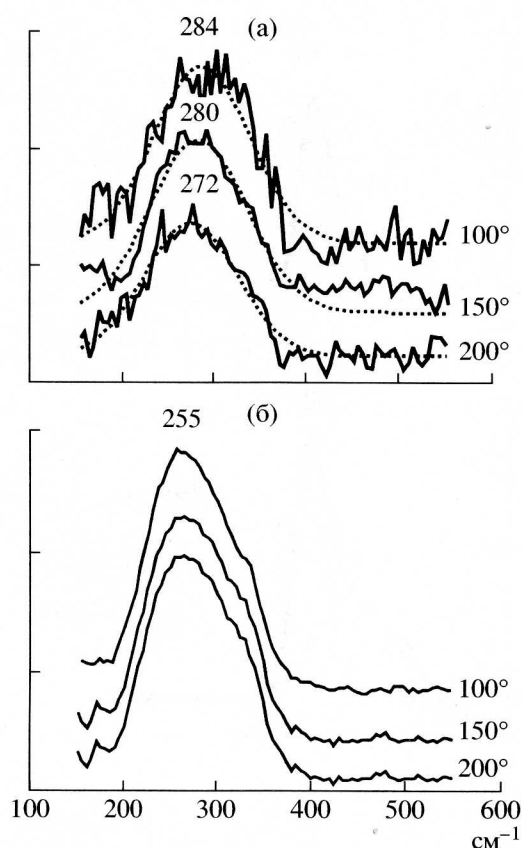
Экспериментальные исследования показали, что поляризованные КР-спектры хлоридных рас-

творов с содержанием Sb 0.58 и 0.11 м имеют характерную интенсивную линию с максимумом на 320–335  $\text{см}^{-1}$  и низкочастотным плечом. Частота максимума линии незначительно увеличивается с ростом температуры растворов (рис. 1а, 1б). Спектры растворов с концентрацией Sb 0.58 и 0.11 м имеют также и деполаризованную компоненту с максимумом на частотах 255  $\text{см}^{-1}$  и 272–284  $\text{см}^{-1}$  соответственно (рис. 2а, 2б), интенсивность и конфигурация которой с ростом температуры не меняются. Для поляризованного КР-спектра раствора с концентрацией Sb 0.58 м по мере роста температуры отмечается увеличение интенсивности линии с максимумом 320–335  $\text{см}^{-1}$ , относительно ее низкочастотного плеча, что подтверждается результатом разложения конфигурации этой линии по методу Гаусса (рис. 1а). Соотношение интенсивностей аналогичной линии и ее низкочастотного плеча для поляризованных КР-спектров растворов с концентрацией Sb 0.11 м с ростом температуры не изменяется, отмечается лишь незначительное повышение частоты максимума от 320 до 336  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1б).

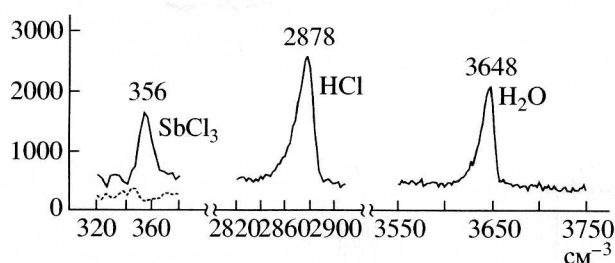
Таким образом, можно заключить, что зарегистрированные спектры относятся к растворимым формам сурьмы (III), из которых, формы  $\text{SbCl}^{++}$  и  $\text{SbCl}_2^+$  имеют в КР-спектрах только поляризованную компоненту в соответствии с правилами отбора, а  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{SbCl}_4^-$  имеют, кроме того, и деполаризованные компоненты. Полученные нами спектры растворов содержат две линии, причем более интенсивная из них поляризована, другая же, представляющая собой "плечо" – деполаризована (рис. 2). Поскольку установлено изменение соотношения относительной интенсивности между деполаризованной и поляризованной линиями в зависимости от температуры, неизбежен вывод о перераспределении взаимного содержания растворимых форм сурьмы(III) в растворе. Можно предполагать, что в растворе с концентрацией сурьмы 0.58 м



**Рис. 1.** Поляризованные КР-спектры растворов в интервале температур 20–200 °C, содержащих 0.58 (а) и 0.11 (б) m Sb. Сплошная линия – КР-спектр, пунктирные линии – результат разложения спектра по методу Гаусса.



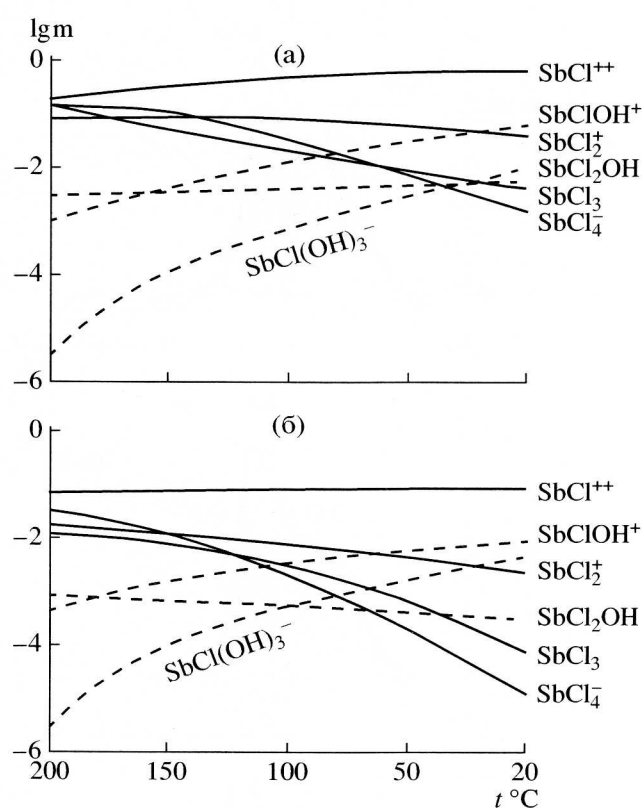
**Рис. 2.** Деполяризованные КР-спектры растворов в интервале температур 20–200°C, содержащих 0.58 (а) и 0.11 (б) m Sb. Сплошная линия – КР-спектр, пунктирные линии – результат разложения спектра по методу Гаусса.



**Рис. 3.** КР-спектр газовой фазы над хлоридным раствором, содержащим Sb (0.11 m) при 200°C. Линия с частотой 356 см⁻¹ относится к газообразному SbCl₃. Пунктирная линия – фон спектрометра, который регистрируется при замене кюветы на объект, не обладающий КР-спектром.

с повышением температуры возрастает концентрация формы  $\text{SbCl}_4^-$ . Это согласуется с результатами исследования аналогичных по составу растворов методом EXAFS [3].

С целью выяснения возможности переноса Sb в виде хлоридов в газообразной форме было проведено КР-спектроскопическое исследование газовой



**Рис. 4.** Распределение Sb(III) по химическим формам в растворе HCl (9 m) в зависимости от ее первоначальной концентрации (а – Sb = 0.58 моль/кг при 20°C, б – Sb = 0.11 моль/кг при 20°C).

фазы, содержащейся в кювете и находящейся в равновесии с исследуемым раствором. В результате чего было установлено, что при температуре 200°C в КР-спектре газовой фазы над раствором, содержащим 0.11 m Sb, присутствуют линии, соответствующие колебаниям молекул HCl (2878 см⁻¹), H₂O (3648 см⁻¹) и SbCl₃ (356 см⁻¹) (рис. 3). Характерная асимметричность линий HCl и H₂O говорит о газообразности этих веществ, аналогичное состояние молекул SbCl₃, находящихся в паровой фазе, также не вызывает сомнений. Этот факт подтверждает возможность эффективного переноса сурьмы в составе газовой фазы гетерогенных гидротермальных флюидов и представляет определенный интерес для понимания процессов рудообразования на Au-Sb, Ag-Sb, Hg-Sb месторождениях.

Параллельно с КР-спектроскопическим исследованием растворов было проведено термодинамическое моделирование поведения растворимых форм Sb(III) в кислых высоко хлоридных растворах (HCl = 9 M) в интервале температур 20–200°C. Для расчетов была использована компьютерная программа “Chiller” (Solveq) [4] и сопутствующая ей термодинамическая база данных “Soltherm-98”, которая составлена на основе данных SUPCRT’92

[5], дополненная скорректированными для использования в данной программе термодинамическими параметрами хлоридных и смешанных хлоридно-гидроксидных форм  $\text{Sb(III)}$ , полученными нами ранее [6]. Расчеты подтвердили тенденцию относительного увеличения концентрации форм тетра- и три-  $\text{Sb(III)}$  при повышении температуры от 20 до 200°C (рис. 4).

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1) КР-спектры хлорокомплексов сурьмы(III) в хлоридных растворах характеризуются интенсивной линией 320–335  $\text{см}^{-1}$ ;

2) повышение температуры раствора приводит к увеличению концентрации  $\text{SbCl}_4^-$ , о чем свидетельствует температурная зависимость относительной интенсивности поляризованных и деполаризованных спектральных линий, характерных для хлорокомплексов  $\text{Sb(III)}$ .

3) сурьма может эффективно переноситься не только в растворимых формах в составе гидротермальных растворов, но и в газообразном состоянии в виде  $\text{SbCl}_3$ , в составе газовой фазы гетерогенных гидротермальных флюидов, о чем свидетельствует обнаружение спектральной линии этой формы в паре над хлоридным раствором, содержащим сурьму.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колонин Г.Р., Колеватов В.Н. Высокотемпературная кювета и нагревательный блок для спектрофотометрических исследований растворов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра // Приборы и техника эксперимента. 1978. № 5. С. 251.
2. Гуцина Л.В., Боровиков А.А., Шебанин А.П. Экспериментальное изучение комплексобразования сурьмы(III) в сульфидных щелочных растворах при повышенных температурах методом КР-спектроскопии // Геохимия. 2000. № 5. С. 565–568.
3. Oelkers E.H., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., Collins C. An EXAFS spectroscopic study of aqueous antimony(III) – chloride complexation at temperatures from 25 to 250°C // Chemical Geology. 1998. V. 151. P. 21–27.
4. Reed M.H. Calculation multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and aqueous phase // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1982. V. 46. P. 513–525.
5. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92, a software package for calculation the standard vjial thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C // Computers and Geosciences. 1992. V. 18. P. 899–947.
6. Белеванцев В.И., Гуцина Л.В., Оболенский А.А. Сурьма в гидротермальных растворах: анализ и обобщение данных о хлорокомплексах сурьмы(III) // Геохимия. 1998. № 10. С. 1033–1038.