

УДК 549.73

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Я. НЕКРАСОВ, Л. С. СИШАВИНА, В. Н. КУПРИЯНОВ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПРОСТЫХ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 18 VI 1970)

До 1964 г. в эндогенных месторождениях был найден только SnS — герценбергит (¹⁻³). В 1964 г. обнаружены еще два сульфида олова — Sn_2S_3 (оттеманит) и SnS_2 (беридтит). Эти соединения и Sn_3S_4 были получены в сухой системе (⁵⁻¹⁰). Стабильность Sn_3S_4 в последнее время оспаривается (¹¹). В гидротермальных условиях ранее синтезированы SnS и SnS_2 (¹²).

Таблица 1

Условия постановки и результаты опорных опытов по синтезу сульфидов олова в системе $\text{SnO} - \text{Na}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$

№ опыта	Навеска, г		Раствор HCl		Концентр. S в системе, мол/л	рН раствора после опыта	Т-ра, °C	Коэфф. заполнения	Продолжит., час.	Продукты синтеза
	SnO	Na_2S	мл	концентр., N						
60	0,223	0,621	4,2	1,5	0,53	0,3	200	0,92	330	$\text{SnS}_2, \text{SnO}_2$
61	0,223	0,846	4,2	2	0,78	0,2	200	0,92	330	SnS_2
62	0,223	0,397	4,3	0,5	0,37	1,0	200	0,92	325	То же
65	0,180	0,840	4,2	1	0,77	5,1	200	0,92	325	» »
75	0,223	0,846	3,1	2	1,01	0,3	200	0,92	408	SnO_2
138	0,400	0,250	12,7	0,5	0,08	1,0	200	0,92	950	$\text{SnS}_2, \text{SnO}_2$
139	0,400	1,000	12,8	1,5	0,33	0,3	200	0,92	950	SnS_2
140	0,400	1,250	12,5	2	0,42	0,2	200	0,92	950	SnS
106	0,400	0,500	12,3	1	0,17	0,3	300	0,81	504	SnS_2
123	0,400	1,500	11,9	1,5	0,53	0,3	300	0,81	520	$\text{SnS}_2, \text{SnO}_2$
124	0,130	0,669	3,8	2	0,66	0,3	300	0,81	528	SnS_2
125	0,130	0,100	3,8	0,5	0,10	0,8	300	0,81	592	SnS, SnO_2
126	0,130	0,030	4,0	0,25	0,03	1,6	300	0,81	592	SnO_2, SnS
130	0,400	1,500	10,7	0,75	0,53	7,3	300	0,81	480	SnO_2
22	0,180	0,330	3,2	1	0,40	1,0	400	0,69	350	$\text{SnS}, \text{Sn}_3\text{S}_4, \text{SnO}_2$
25	0,551	0,960	10,4	1	0,38	0,7	400	0,69	284	SnS
29	0,550	0,980	11,9	1	0,34	0,5	400	0,69	68	То же
30	0,181	0,342	3,2	1	0,44	6,5	400	0,69	336	SnO_2
31	0,548	0,926	10,6	0,5	0,35	7,8	400	0,69	144	SnS, SnO_2
32	0,559	0,975	10,3	1	0,38	1,1	400	0,69	144	То же
48	0,244	0,510	3,0	1	0,64	12,4	400	0,69	330	SnO_2
52	0,223	0,510	3,0	1	0,61	3,4	400	0,69	160	$\text{SnO}_2, \text{SnS}_2$
55	0,223	0,510	3,2	0,5	0,57	7,3	400	0,69	160	SnO_2
56	0,663	0,621	3,1	1	0,76	5,5	400	0,69	160	$\text{SnS}_2, \text{SnO}_2$
57	0,223	0,846	3,1	2	1,01	0,5	400	0,69	160	То же
70	0,442	1,577	9,9	1	0,62	0,9	400	0,69	161	» »
77	0,228	0,644	10,3	0,5	0,25	5,6	400	0,69	288	SnO_2
143	0,400	0,750	10,3	1	0,30	0,6	400	0,69	480	SnS, SnO_2
144	0,400	1,250	10,0	2	0,52	0,1	400	0,69	480	То же
146	15·10 ⁻³ *	0,500	3,1	2	—	0,7	400	0,69	504	$\text{SnS}_2, \text{SnS}, \text{SnO}_2$
101	0,220	0,850	2,3	2	1,55	0,3	500	0,53	182	$\text{SnO}_2, \text{SnS}_2$
102	0,220	0,330	2,5	2	0,55	0,2	500	0,53	182	SnO_2
119	0,400	1,000	5,6	2	0,72	0,3	500	0,45	230	SnS
130	0,400	1,500	5,6	3	1,12	0	500	0,45	230	$\text{SnS}_2, \text{SnO}_2$
137	0,400	1,000	5,8	1	0,53	6,8	500	0,53	200	SnO_2

* SnS_2 .

Два других сульфида олова из растворов не были получены, хотя важность их синтеза очевидна для понимания генезиса касситеритово-сульфидных месторождений. Синтез Sn_2S_3 и Sn_3S_4 из водных растворов и явился нашей основной задачей.

Опыты проводили в титановых (ВТ-8) автоклавах, давление в которых оценивали по коэффициенту заполнения. Величину pH растворов регулировали HCl и измеряли после опытов с точностью $\pm 0,05$. Окислительно-восстановительные условия оценивали по количеству H_2 , выделенного при взаимодействии H_2O с SnO по реакции: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{H}_2$. Продукты синтеза диагностировали по дифрактограммам, полученным на УРС-50ИМ, и изучали под микроскопом. Из табл. 1 видно, что в системе $\text{SnO}-\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ стабильны четыре сульфида олова и касситерит.

В работе (12) показано, что окислительная среда неблагоприятна для синтеза SnS и SnS_2 . Поэтому все опыты проведены нами в умеренновосстановительных условиях. Герценбергит (SnS) при этом образуется во всем диапазоне температур ($200-500^\circ$) из растворов с pH от 2 до 8 (рис. 1). Количество SnS в продуктах синтеза возрастает по мере снижения pH растворов (табл. 1). Концентрация серы в системе, при которой кристаллизуется SnS , варьирует в пределах 0,17—0,72 мол/л и возрастает с температурой. Состав SnS и других сульфидов олова приведен в табл. 2, а дифрактограмма — в табл. 3.

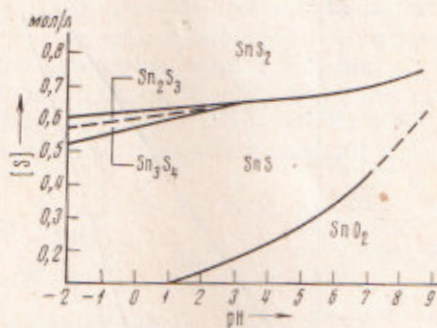


Рис. 1. Схема полей кристаллизации сульфидов олова в зависимости от pH растворов и концентрации серы в системе $\text{SnO}-\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ (400° , умеренновосстановительная среда)

Сульфиды Sn_2S_3 и Sn_3S_4 имеют узкие поля кристаллизации в системе $\text{SnO}-\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации S. Реакция их образования протекает медленно, и даже в течение 1,5—2 мес. при $200-300^\circ$ удается получить не более 5% Sn_3S_4 и Sn_2S_3 в смеси с другими сульфидами. Sn_3S_4 и Sn_2S_3 в количестве 15—40% получены из кислых растворов ($\text{pH} < 4$) при 400° в смеси с SnS и SnS_2 соответственно (оп. №№ 22 и 146). Синтезированный Sn_2S_3 близок к природному оттеманиту (13) и к низкотемпературной модификации $\delta\text{-Sn}_2\text{S}_3$ (11).

Беридтит (SnS_2) кристаллизуется из кислых растворов (рис. 1) с высокой концентрацией серы во всем диапазоне температур от 200 до 500° . Он образует золотисто-желтые пластинчатые гексагональные кристаллы (до 4 мм) с $N_g = 1,942$ и $N_p = 1,723$. Его дифрактограмма совпадает с эталонной (ASTM) для $\beta\text{-SnS}_2$. Из рис. 1 видно, что Sn_3S_4 и Sn_2S_3 кристал-

Таблица 2
Химический состав сульфидов олова (%)

Компо- ненты	SnS		SnS ₂		Sn ₂ S ₃		Sn ₃ S ₄	
	обр. 1	обр. 2	обр. 22а	обр. 22б	обр. 146а	обр. 146б	обр. 3	обр. 4
Sn	78,18	77,96	72,80	72,60	70,92	71,30	66,09	65,77
S	21,02	21,67	26,62	26,12	28,74	28,05	33,97	35,87
Сумма	99,20	99,63	99,32	98,72	99,66	99,35	100,06	101,62
Анали- тики	К. И. Каширцева и Н. Р. Гаспарянц				И. П. Лапутина (микросонд «Самеса»)			

лизуются исключительно из кислых растворов ($\text{pH} < 4$), а SnS и SnS_2 могут отлагаться из кислых и даже слабощелочных растворов (с $\text{pH} < 9$). Однако в слабокислых и щелочных растворах количество их быстро снижается, а SnO_2 или гидрата окиси олова типа $m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при $t < 300^\circ$) — возрастает.

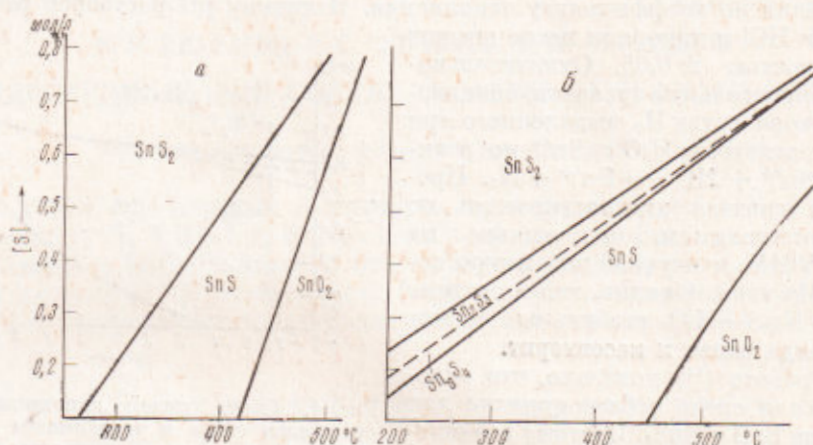


Рис. 2. Схема полей кристаллизации сульфидов олова в умеренновосстановительной среде. а — в слабокислых растворах (pH 5—6); б — в сильно-кислых растворах (pH 0—1)

На рис. 2 показана зависимость устойчивости полученных нами сульфидов олова и SnO_2 от температуры и концентрации S в системе для растворов с постоянной величиной pH в умеренно-восстановительных условиях. Из него видно, что с увеличением $[S]$ в системе (активности анионов S^{2-}) при одной и той же t° и постоянном значении pH герценбургит сменяется Sn_3S_4 , затем Sn_2S_3 и, наконец, SnS_2 . Однако с ростом температуры из растворов даже с высокой $[S]$ отлагается предпочтительней SnO_2 (например, при 500°), чем сульфиды олова (особенно в окислительной среде). Этим

Таблица 3

Дифрактограммы сульфидов олова

SnS		Sn ₃ S ₄		Sn ₂ S ₃		SnS ₂	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
3	4,03	10	7,00	90	7,00	100	5,91
9	3,417	20	5,50	60	5,98	19	3,49
11	3,246	40	4,13	27	4,20	8	2,942
7	2,923	14	3,74	40	4,13	57	2,775
20	2,831	7	3,35	32	3,74	42	2,152
100	2,793	9	3,25	18	3,50	12	1,965
11	2,303	9	3,22	12	3,00	20	1,819
8	2,020	100	2,80	100	2,93	12	1,739
6	1,987	24	2,75	15	2,90	15	1,666
4	1,869	16	2,68	70	2,72	3	1,575
6	1,780	9	2,37	22	2,67	2	1,549
5	1,711	9	2,25	12	2,60	8	1,522
7	1,689	5	2,11	10	2,50	8	1,475
3	1,622	3	2,06	8	2,42	7	1,389
3	1,448	5	2,00	17	2,36	—	—
7	1,399	3	1,95	11	2,29	—	—
1	1,320	5	1,93	3	2,14	—	—
2	1,263	5	1,76	8	2,08	—	—

Примечание. Условия съемки: CuK -излучение, Ni -фильтр, 10эВ , 35 кВ , 1000 имп/сек .

можно объяснить широкое развитие SnO_2 в высокотемпературных, а сульфидов олова — в низкотемпературных месторождениях олова, что соответствует известным представлениям (¹⁴) об исчезновении анионов S^{2-} при повышении температуры в окислительной среде и ограничениях, возникающих для кристаллизации сульфидов. Наличие растворов повышенной щелочности способствует не только отложению SnO_2 , но и может привести к замещению ранее образовавшихся сульфидов олова касситеритом, что происходит в позднюю щелочную стадию. Так, замещение SnS касситеритом наблюдалось нами на Хотон-Хайском месторождении в Якутии.

Таким образом, для образования сульфидов олова благоприятны кислые растворы и восстановительная среда. Концентрация серы (анионов S^{2-}) при 200—300° может быть при этом относительно невелика (порядка 0,01—0,5 мол/л).

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
п. о. Черноголовка Московская обл.

Поступило
14 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Ramdohr, Zs. Kristallogr., **92A** (1935). ² P. Ramdohr, Neues Jahrb. Mineral., Geol. Beilage, **70A**, 1 (1935). ³ Л. Н. Индолев и др., ДАН, **159**, № 5 (1964). ⁴ R. Brauns, Zbl. Mineral., Geol. u. Paläontol., Abt. A, № 11 (1932). ⁵ М. И. Карahanова и др., Неорганические материалы, **3**, № 11 (1967). ⁶ A. M. Gandin, W. T. Hamlyn, Econ. Geol., **33** (1938). ⁷ W. Albers, K. Schol. Phil. Res. Rep., **16** (1961). ⁸ J. S. Anderson, M. J. Ridge, Trans. Farad. Soc., **39**, 93 (1943). ⁹ G. H. Moh, J. Ottemann, Neues Jahrb. Mineral. Abhand., **99**, № 1 (1962). ¹⁰ G. H. Moh, Carnegie Inst. Wash. Year Book, **62** (1963). ¹¹ G. H. Moh, Neues Jahrb. Mineral. Abhand., **111**, № 3 (1969). ¹² Е. Н. Диман, И. Я. Некрасов, ДАН, **170**, № 2 (1966). ¹³ R. Herzenberg, Zbl. Mineral., Geol. u. Paläontol., Abt. A, № 11 (1932). ¹⁴ А. Г. Бетехтин, Сборн. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, Изд. АН СССР, 1955.