

## СУРЬМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ: РАСТВОРИМОСТЬ, УСЛОВИЯ ПЕРЕНОСА, МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ РАСТВОРОВ

А.А. Оболенский, Л.В. Гущина, А.С. Борисенко, А.А. Боровиков, Г.Г. Павлова

*Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

На основании имеющихся данных о составе рудоносных гидротермальных растворов и параметрах процессов рудообразования на различных сурьмяных и сурьмасодержащих месторождениях, полученных при изучении флюидных включений в минералах руд, проведено исследование поведения Sb(III) в системе  $\text{Sb—Cl—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$ , описывающей формирование этих месторождений.

Приводятся результаты компьютерного термодинамического моделирования процесса растворимости самородной сурьмы и антимонита в сульфидных ( $m_{\text{HS}^-} = 0.0001 - 0.1$ ) и хлоридных ( $m_{\text{Cl}^-} = 0.1 - 5$ ) растворах совместной растворимости  $\text{Sb}_{(\text{тв})}^0$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{тв})}$  при 250 °С в сульфидно-хлоридном ( $m_{\text{HS}^-} = 0.01$ ;  $m_{\text{Cl}^-} = 1$ ) растворе в зависимости от Eh, pH и температуры. Все термодинамические расчеты выполнены по программе „Chiller“. В рассмотренных условиях осаждение антимонита происходит в кислых, слабокислых до нейтральных и средних по редокс-потенциалу растворах, а самородной сурьмы в более восстановительной области в нейтральных до щелочных растворах раньше антимонита.

Оценена вероятная металлоносность гидротермальных растворов ( $T = 200 - 250$  °С) различного состава и происхождения, среди которых ведущая роль принадлежит высокохлоридным растворам с низким содержанием сульфидной серы в кислой области ( $\text{pH} = 2 - 3$ ) и растворам с низкой концентрацией хлорид- и сульфид-ионов в щелочной области ( $\text{pH} = 7 - 8$ ).

*Сурьма, рудообразующие системы, химические формы переноса сурьмы, металлоносность растворов, термодинамическое моделирование.*

## ANTIMONY IN HYDROTHERMAL PROCESSES: SOLUBILITY, CONDITIONS OF TRANSFER, AND METAL-BEARING CAPACITY OF SOLUTIONS

A.A. Obolensky, L.V. Gushchina, A.S. Borisenko, A.A. Borovikov, and G.G. Pavlova

Based on data on the composition of ore-bearing hydrothermal solutions and parameters of ore-forming processes at various antimony and antimony-bearing deposits, which were obtained in studies of fluid inclusions in ore minerals, we investigated the behavior of Sb(III) in the system  $\text{Sb—Cl—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$  describing the formation of these deposits. We also performed thermodynamic modeling of native-antimony and stibnite dissolution in sulfide ( $m_{\text{HS}^-} = 0.0001 - 0.1$ ) and chloride ( $m_{\text{Cl}^-} = 0.1 - 5$ ) solutions and the joint dissolution of  $\text{Sb}_{(\text{s})}$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{s})}$  in sulfide-chloride solution ( $m_{\text{HS}^-} = 0.01$ ;  $m_{\text{Cl}^-} = 1$ ) depending on Eh, pH, and temperature. All thermodynamic calculations were carried out using the Chiller computer program. Under the above conditions, stibnite precipitates in acid, weakly acid to neutral, and medium redox solutions, whereas native antimony precipitates before stibnite under more reducing conditions in neutral to alkaline solutions. The metal-bearing capacity of hydrothermal solutions (200–250 °C) of different compositions and origins has been predicted. We have established that the highest capacity is specific for acid ( $\text{pH} = 2 - 3$ ) high-chloride solutions poor in sulfide sulfur and alkaline ( $\text{pH} = 7 - 8$ ) low-chloride low-sulfide solutions.

*Antimony, ore-forming systems, antimony species, metal-bearing capacity of solution, thermodynamic modeling*

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема происхождения высокометаллоносных рудообразующих растворов, формирующих главным образом крупные месторождения богатых руд, остается одной из наиболее актуальных и до конца не решенных в теории гидротермального рудообразования. Как отмечает С. Кеслер [Kesler, 2005], выяснение причин высокой металлоносности гидротермальных растворов будет являться одним из перспективных направлений исследований генезиса рудных месторождений в XXI веке. Как известно, именно с разгрузкой концентрированных высокометаллоносных хлоридных гидротермальных растворов (разных по своему происхождению и свойствам) связано формирование субмаринных залежей массивных колчеданных руд (MS) и гидротермально-осадочных колчеданно-полиметаллических месторождений (Sedex) [Франклин и др., 1984], богатых железных руд месторождений ангаро-илимского типа [Мазуров, Бондаренко, 1997], Cu-порфировых, Cu-Мо-порфировых [Rusk et al., 2004], Au-Cu, Sn и Sn-W штокверковых и жильных месторождений [Holl et al., 2000, Борисенко и др., 2006;], Au-Sb [Дистанов и др., 1975], Ag-Sb [Павлова и др., 2004], Pb-Zn-Sb, As-Ni-Co [Helgeson, 1969; Борисенко и др., 1984; Bouch et al., 2006], Hg-Sb, Hg месторождений [Оболенский и др., 2006]. Поэтому изучение растворимости, условий миграции и

причин концентрированного отложения основных рудообразующих элементов остается ключевой проблемой теории гидротермального рудообразования и основой построения генетических моделей рудообразующих систем главных промышленных типов гидротермальных рудных месторождений, адекватных природным [Генетические..., 1983; Рудообразование..., 1988; и др.].

Предлагаемая работа — это результат многолетних полевых, лабораторных и экспериментальных исследований, выполненных авторами на различных месторождениях с сурьмяной и более сложной по элементному и минеральному составу рудной минерализацией в Средней Азии, Средней Сибири, Забайкалье и Якутии. Для сравнения и более полного охвата фактического материала были использованы опубликованные данные по сурьмяным и сурьмасодержащим месторождениям в важнейших рудных районах и провинциях мира [Roberts, Knight, 1976; Бергер, 1978; Федорчук, 1985; и др.].

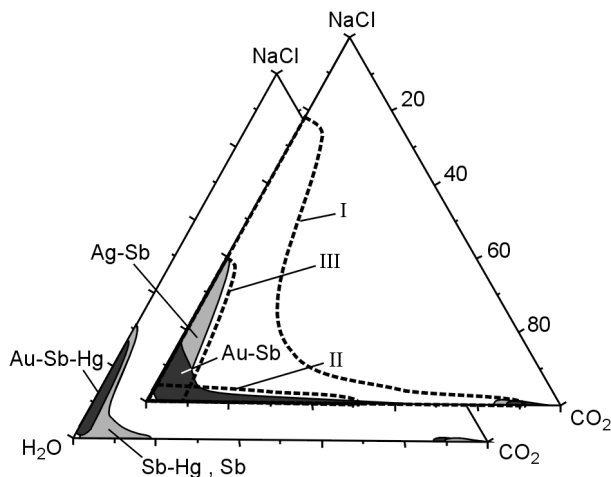
### ТИПЫ СУРЬМЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И СОСТАВ РУДОНОСНЫХ РАСТВОРОВ

Сурьма относится к числу важнейших рудообразующих элементов не только собственно сурьмяных монометалльных месторождений, где она находится в рудах в виде простых сульфидов: антимонита ( $Sb_2S_3$ ), бертьерита ( $SbFeS_3$ ), гудмундита ( $FeSbS$ ), но и на многочисленных комплексных  $Au-Sb$ ,  $Ag-Sb$ ,  $Pb-Zn-Sb$ ,  $Hg-Sb$ ,  $Hg-Sb-W$  и др. месторождениях, где наряду с сульфидами распространены сульфосоли сложного состава, содержащие  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Ag$ ,  $Bi$ ,  $Hg$  и т. д., которые нередко являются главными рудными минералами. Как собственно сурьмяные, так и комплексные с сурьмой месторождения, объединяет их генезис как гидротермальных месторождений, а различия в составе руд и физико-химических условиях рудообразования обусловлены особенностями зарождения и развития каждой конкретной рудообразующей системы. Сурьмяные месторождения по минеральному составу руд и генезису наиболее обоснованно разделяются на низкотемпературные гидротермальные (эпитермальные) и метаморфогенно-гидротермальные месторождения. В их формировании принимали участие разные по составу и происхождению растворы.

Сурьмяные и сурьмяно-ртутные месторождения, расположенные в субаэральных вулканических поясах на активных континентальных окраинах (провинция Тоскана в Италии, месторождения Мексики, Алжира, Восточного Забайкалья и Чукотки в России), формировались в близповерхностных обстановках, в условиях высоких вертикальных температурных градиентов, достигавших  $30-35^\circ C/100$  м, при скачкообразном изменении температур от ранних к поздним стадиям минералообразования и общем ее резком понижении на заключительном этапе развития системы. По происхождению это были смешанно-флюидные и рециклинговые гидротермальные системы, минералообразующие растворы которых отличались довольно низкими концентрациями солевых компонентов ( $1-3...10-12$  мас. %  $NaCl$ ) [Борисенко, 1999]. Преобладающими компонентами растворов были  $NaCl$ ,  $KCl$  и бикарбонаты. Отношение  $K/Na$  обычно меняется от 0.2 до 1. В газовой фазе, сопряженной с растворами, заметно преобладают  $CO_2$  и  $N_2$ , реже устанавливаются  $CH_4$ ,  $H_2S$  и другие газы.

Низкотемпературные гидротермальные месторождения сурьмы, созданные преимущественно смешанно-флюидными рудообразующими системами в обстановках внутриплитного рифтогенеза, характеризуются принципиально иными условиями рудоотложения. Месторождения этой группы формировались при температурах ниже  $200^\circ C$  и давлениях от 100 до 600 бар. Вертикальный температурный градиент в них не превышал  $7-12^\circ C/100$  м. Минералообразующие растворы этих систем разные по составу и концентрации компонентов: от разбавленных хлоридно-углекислых (Хайдаркан ( $Sb-Hg$ ), Кадамжай ( $Sb$ ) и др.), хлоридно-бикарбонатных (Никитовка ( $Sb-Hg$ )) до высококонцентрированных хлоридных растворов (Гуайтцуко ( $Sb, Hg$ ), Рудняны ( $Ag, Sb, Hg$ ), Асхат ( $Ag, Sb$ ), Фахама и Хаммимат ( $Sb$ ), Сигуаньшань ( $Sb$ ) и др.). Среди растворенных в них газов установлены  $CO_2$ , в меньших количествах  $N_2$  и  $H_2S$ .

Золото-сурьмяные месторождения с наибольшей долей вероятности относятся к метаморфогенно-гидротермальным и выделяются в золото-



**Рис. 1.** Составы рудообразующих флюидов  $Sb$ ,  $Sb-Hg$ ,  $Au-Sb$ ,  $Ag-Sb$  и  $Au-Sb-Hg$  месторождений на тройной диаграмме  $H_2O-NaCl-CO_2$  (по данным исследования флюидных включений) и составы различных типов природных растворов [Kessler, 2005]:

I — магмагенные, II — метаморфогенные, III — формационные.

Таблица 1. Температуры формирования и концентраций растворов флюидных включений в минералах руд Sb месторождений

Месторождение	$T_{\text{гом}}$ , °C	Концентрация, мас.% NaCl	Лит. источник
<b>Sb</b>			
Тыргетуй, Забайкалье	205—160	7.9—3.4	Данные авторов
Тунгинское, Забайкалье	145—75	7.9	»
Кобдо-Гол, Монголия	170—125	6—12	»
<b>Sb-Hg</b>			
Хайдаркан, Средняя Азия	270—50	5—7	Данные авторов
Барун-Шивея, Забайкалье	185—155	8—4	»
Жипкошин, Забайкалье	140—138	6.5—5	»
Циннабар-Крик, США	226—135	1—4	Belkin, 1993
Сигуаньшань, Китай	190—115	6.5—18; 7—19 до 30	Борисенко, 1999; Хаугокоу, Шифу, 1980
<b>Au-Sb</b>			
Сарылах, Якутия	380—130	6.4—0.5	Данные авторов
Сентачан, Якутия	325—200	7.9—3.4	»
Хот Алье, Франция	386—261	8.4—0.4	Bril, Beafort, 1989
Вильранж, Франция	310—80	4—0.5	Boiron et al., 1988
Ходжинсон, Австралия	340—120	8—2	Peters et al., 1990
Сноуберд, Канада	258—200	4.3—1.4	Madu et al., 1990
Мари Роза, Испания	390—150	9—2.5	Ortega, Vindel, 1995
Эль Джанкалон, Испания	350—150	5—0.5	»
Мурчисон, ЮАР	380—250	8	Schoch, Killic, 1991
Карма, Боливия	400—100	3—8	Dill et al., 1995
Вилуна, Австралия	370—270; 335—145	10—3; 26	Hagemann et al., 1991
Вест Гор, Канада	400—350; 280—250	0.4; 28.1	Kontak et al., 1996
Удерей, Енисейский край	350—200; 180—120	0.1; 31—29.5	Данные авторов
<b>Ag-Sb</b>			
Асхат, Монголия	180—80	36.0—23	Данные авторов
Озерное, Горный Алтай	120—70	29.5—20	»
Толбонур, Монголия	180—70	31—16	»
Акджилга, Памир	250—180	38—1.5	»
Прогноз, Якутия	215—100	29—8.0	Бортников, 2006
Мангазейское, Якутия	235—145	30—21.5	Данные авторов
<b>Au-Sb-Hg</b>			
Унэгэн-Дэл, Монголия	175—150	5.1—2.6	Данные авторов
Тибик, Кузнецкий Алатау	145—120	11—1.7	»
Майское, Забайкалье	200—150	6.4—4.9	»
Кундат, Кузнецкий Алатау	160—130	14—3.3	»
Апрелковское, Забайкалье	195—159	23—19	»
Терек, Средняя Азия	250—130	25—10	»
	200—120	9.2—7.9	»

сурьмяную [Дистанов и др., 1975], либо золото-антимонитовую березитовую рудную формацию [Бергер, 1978]: Ла-Люсет (Франция), Гравелот (ЮАР), Сарылах, Удерейское, Сентачан (Россия), Иеллоу-Пайн (США), Воси, Гуанси (КНР) и др. Имеющиеся термобарогеохимические измерения по включениям в кварце, карбонатах и антимоните показали, что последовательности отложения главных минеральных ассоциаций в рудах (арсенопирит-пиритовой с золотом, сульфoантимонит-сфалерит-галенитовой и антимонит-бертьерит-золоторудной) также отвечает устойчивое снижение температур минералообразования соответственно от 380—250 до 240—190 и 180—120 °C при изменении давления от 1600 до 650 кгс/см<sup>2</sup>. Меняется и состав растворов: от ранних существенно углекислых (до 60 мас.%) низкоконцентрированных до высококонцентрированных сернисто-хлоридных с низкими содержаниями CO<sub>2</sub> (до 30 мас.%) и повышенной металлоносностью [Дистанов и др., 1975, 1977].

Представление о разнообразии составов растворов, формировавших сурьмяные месторождения, и их принадлежности к разным по происхождению типам водных растворов приведено на рис. 1 и табл. 1.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРИМОСТИ  $Sb_{3(тв)}$  И  $Sb_2S_{3(тв)}$  В СУЛЬФИДНЫХ И ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ**

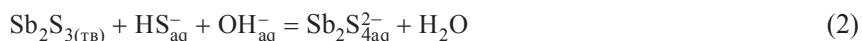
Применение современных программных комплексов для моделирования рудообразующих процессов предусматривает использование базы согласованных термодинамических данных. В статье [Белеванцев и др., 1998а] на основе экспертизы имеющихся в литературе данных по растворимости антимонита в сероводородных водных растворах [Arntson et al., 1966; Learned et al., 1974; Krupp, 1988; Акинфиев и др., 1993] были предложены новые значения констант образования двух химических форм  $SbS_2^-$  и  $Sb_2S_4^{2-}$  для дальнейшей щелочной области ( $pH > 12$ ), наличие которых подтвердилось при экспериментальном изучении комплексообразования  $Sb(III)$  в сульфидных щелочных растворах при повышенных температурах методом КР-спектроскопии [Гушина и др., 2000]. В статье [Белеванцев и др., 1998б] на основе анализа информации о комплексообразовании  $Sb(III)$  в кислых хлоридных растворах [Овчинников и др., 1982] в широком интервале температур были оценены все термодинамические параметры для реакций образования хлорокомплексов сурьмы (III) с целью формирования базы физико-химических данных для моделирования процессов гидротермального рудообразования с участием  $Sb(III)$ .

Имеется достаточное количество взаимосогласованных данных о гидроксокомплексах  $Sb(III)$ ,  $Sb(OH)_3$  [Попова и др., 1975; Шикина, Зотов, 1990], дополненное Н.Н. Акинфиевым и др. [1993] для гидроксидного,  $Sb_2(OH)_6$ , и сульфидных комплексов сурьмы,  $Sb_2S_4^{2-}$ ,  $HSb_2S_4^-$ , в щелочной области.

Для полноты решения проблемы о формах переноса  $Sb(III)$  в гидротермальных растворах, учитывая принятые к рассмотрению составы растворов и имеющуюся физико-химическую информацию, был выбран наиболее полный список химических форм  $Sb(III)$ , которые могут существовать в данных растворах, и соответствующий им базис линейно-независимых уравнений химического равновесия в системе  $Sb-Cl-H_2S-H_2O$ , которые характеризуются величинами определенных констант образования.

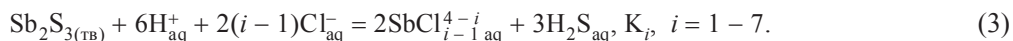
Наши исследования ранее были представлены, но в довольно краткой форме [Obolenskiy et al., 1999; Гушина, Оболенский, 2001; Павлова и др., 2004]. В настоящей статье более подробно освещен подход к методам отбора и способам оценки недостающих термодинамических данных, получению характеристик смешанных комплексов  $Sb(III)$ . Мы рассмотрели химические формы  $Sb(III)$  и их возможное нахождение в хлоридно-сульфидных природных гидротермальных растворах различной концентрации и в широком интервале температур,  $pH$  и  $Eh$  растворов.

На основании сведений о константах образования сульфидных комплексов  $SbS_2^-$  и  $Sb_2S_4^{2-}$  по уравнениям реакций:



при температурах 25, 150, 200, 250 °С [Белеванцев и др., 1998а], используя известные фундаментальные термодинамические соотношения, были рассчитаны недостающие термодинамические параметры ( $\Delta C_{298}^0$ ;  $\Delta H_{298}^0$ ;  $\Delta S_{298}^0$ ) реакций (1), (2) при допущении, что  $\Delta C_p^0 = a + bT$ . Задача сводилась к решению трех уравнений с тремя неизвестными, и расчеты были проведены по методу Гаусса.

По такой же схеме получены и термодинамические параметры образования однородных хлорокомплексов  $Sb(III)$  в водном растворе, основываясь на результатах экспериментального исследования растворимости антимонита в разбавленных растворах соляной кислоты, содержащих переменные количества  $NaCl$ , в широком интервале температур [Овчинников и др., 1982]. Растворимость антимонита в хлоридных растворах описывается гетерогенными равновесиями типа:



Отобранные нами величины термодинамических параметров образования комплексов  $Sb(III)$  в водном растворе в интервале температур 25—250 °С и  $\mu \rightarrow 0$  приведены в табл. 2. Значения  $K_W$ ,  $K_{H_2CO_3}^I$ ,  $K_{H_2CO_3}^{II}$ ,  $K_{H_2S}^I$ ,  $K_{H_2S}^{II}$ ,  $K_{SbCl_n^{3-n}}$  взяты из наших предыдущих работ [Белеванцев и др., 1982, 1998б], а базисные термодинамические характеристики  $Sb_2S_{3(тв)}$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $HS^-$  были заимствованы из справочника [Наумов и др., 1971].

Системой  $Sb-Cl-H_2S-H_2O$  удовлетворительно описываются процессы, происходящие при формировании гидротермальных сурьмяных месторождений. Поскольку при изучении процессов гидротермального рудообразования необходимо обращать внимание на растворимость минералов в разных по составу растворах, характерных для переноса рудообразующих веществ, было проведено термодинамическое моделирование процесса растворимости  $Sb_{(тв)}^0$  и антимонита в сульфидных ( $m_{HS^-} = 0.0001 - 0.01$ ) и хлоридных ( $m_{Cl^-} = 0.1 - 5$ ) растворах в зависимости от  $Eh$ ,  $pH$  и температуры при помощи программы

Таблица 2.

## Термодинамические характеристики выбранного базиса гомогенных равновесий в водном растворе

№ п/п	Уравнение реакции	298 К			lg K			298	323	373	423	473	523
		$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$	$\Delta C_p^0$	$\Delta S^0$	$\Delta C_p^0$						
1	$Sb^{3+} + Cl^- = SbCl_2^+$ $Sb(OH)_3 + Cl^- + 3H^+ = SbCl_2^+ + 3H_2O$	(0.9)* (-5.7)	(3.6) —	(9.1) —	(47) —	-0.63 4.2	0.2 4.8	-0.4 3.8	0.8 6.0	1.5 7.0	2.2 8.3		
2	$Sb^{3+} + 2Cl^- = SbCl_2^+$ $Sb(OH)_3 + 2Cl^- + 3H^+ = SbCl_2^+ + 3H_2O$	(1.5) -5.0	(4.7) —	(10.4) —	(100) —	-1.14 3.7	0.2 4.9	-0.8 3.4	1.3 6.5	2.5 8.0	3.9 10.0		
3	$Sb^{3+} + 3Cl^- = SbCl_3^0$ $Sb(OH)_3 + 3Cl^- + 3H^+ = SbCl_3 + 3H_2O$	(2.4) -4.2	(6.8) —	(15.0) —	(150) —	-1.75 3.1	0.1 4.8	-1.2 3.0	1.8 7.0	3.7 9.2	5.8 11.9		
4	$Sb^{3+} + 4Cl^- = SbCl_4^-$ $Sb(OH)_3 + 4Cl^- + 3H^+ = SbCl_4^- + 3H_2O$	(2.8) -3.8	(15.0) —	(40.5) —	(82) —	-2.06 2.8	0.6 5.3	-1.1 3.1	2.3 7.5	4.0 9.5	5.5 11.6		
5	$Sb^{3+} + 2OH^- = Sb(OH)_2^+$ $Sb(OH)_3 + H^+ = Sb(OH)_2^+ + H_2O$	(-32.7) -1.3	(-27.5) —	(17.5) —	(81) —	24.11 0.95	20.66 0.67	23.29 0.96	19.20 0.75	18.47 0.71	18.16 0.87		
6	$Sb^{3+} + 3OH^- = Sb(OH)_3^0$ $Sb^{3+} + 4OH^- = Sb(OH)_4^-$	(-50.4) (-53.2)	(-43.1) (-37.5)	(24.6) (52.9)	(233) (11)	37.16 39.23	32.32 34.02	35.61 37.50	30.27 31.92	29.40 30.90	28.97 30.66		
7	$Sb(OH)_3 + H_2O = Sb(OH)_4^- + H^+$ $Sb^{3+} + Cl^- + OH^- = SbCl_3OH^-$	16.18 (-16.0)	— (-8.6)	— (24.7)	— (20)	-11.93 11.79	-10.63 10.73	-11.39 11.48	-10.17 10.56	-10.14 10.79	-9.99 11.34		
8	$Sb(OH)_3 + Cl^- + 2H^+ = SbCl_3OH^- + 2H_2O$ $Sb^{3+} + 2Cl^- + OH^- = SbCl_2OH^0$	-3.57 (-15.2)	— (-9.1)	— (20.5)	— (132)	2.63 11.18	3.05 10.63	2.43 11.08	3.93 11.06	4.67 11.99	5.73 13.24		
9	$Sb(OH)_3 + 2Cl^- + 2H^+ = SbCl_2OH^0 + 2H_2O$ $Sb^{3+} + 3Cl^- + OH^- = SbCl_3OH^-$	-2.74 (-14.7)	— (-6.7)	— (27.1)	— (225)	2.02 10.87	2.97 11.13	2.03 11.18	4.43 11.56	5.87 12.29	7.63 12.94		
10	$Sb(OH)_3 + 3Cl^- + 2H^+ = SbCl_3OH^- + 2H_2O$ $Sb^{3+} + Cl^- + 2OH^- = SbCl(OH)_2^0$	(-2.32) (-33.7)	— (-25.6)	— (27.1)	— (207)	1.71 24.84	3.43 22.70	2.13 23.93	4.93 21.61	6.17 21.71	7.33 22.14		
11	$Sb(OH)_3 + Cl^- + H^+ = SbCl(OH)_2^0 + H_2O$ $Sb^{3+} + 2HS^- + 2OH^- = SbS_2^- + 2H_2O$	(-2.28) (-60.6)	— (-60.4)	— (0.7)	— (188)	1.68 44.68	2.71 36.97	1.60 41.98	3.16 33.87	3.95 32.20	4.85 31.33		
12	$Sb(OH)_3 + 2HS^- + H^+ = SbS_2^- + 3H_2O$ $2Sb^{3+} + 4HS^- + 4OH^- = Sb_2S_4^{2-} + 4H_2O$	(-29.19) (-120.6)	— (-111.4)	— (30.7)	— (266)	21.52 88.88	16.98 74.08	19.65 83.98	15.42 68.15	14.44 64.65	14.04 62.67		
13	$2Sb(OH)_3 + 4HS^- + 2H^+ = Sb_2S_4^{2-} + 6H_2O$ $2Sb^{3+} + 4HS^- + 3OH^- = HSB_2S_4^- + 3H_2O$	(-57.74) (-114.5)	— (-136.6)	— (-73.9)	— (908)	42.56 84.44	34.10 69.73	39.32 79.46	31.25 63.25	29.13 60.20	28.09 57.96		

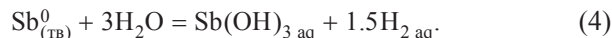


14	$2\text{Sb}(\text{OH})_3 + 4\text{HS}^- + 3\text{H}^+ = \text{HSb}_2\text{S}_4^- + 6\text{H}_2\text{O}$	(-70.71)	—	—	52.12	48.08	42.08	38.17	36.32	35.06
	$2\text{Sb}^{3+} + 4\text{HS}^- + 2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{Sb}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	(-101.9)	(6.8)	(294)	75.12	70.57	62.39	57.22	54.56	53.31
15	$2\text{Sb}(\text{OH})_3 + 4\text{HS}^- + 4\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(-77.05)	—	—	56.80	52.47	47.07	43.96	42.32	42.09
16	$2\text{Sb}^{3+} + 6\text{OH}^- = \text{Sb}_2(\text{OH})_6^0$	(-100.7)	(122.7)	(24)	74.26	71.48	65.13	61.62	59.42	58.96
17	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	19.09	-19.2	-53.3 (-62)	$-14.00 \pm 0.06$	-13.28	-12.33	-11.82	-11.64	-11.68
18	$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$	9.52	-11.1	-66.0 (-65)	$-6.98 \pm 0.05$	-6.72	-6.47	-6.58	-6.90	-7.40
19	$\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	17.45	-18.0	-62.0 (62)	$-12.80 \pm 0.05$	-12.13	-11.34	-10.98	-10.96	-11.15
20	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	8.68	-23.0	-57.0 (-59)	$-6.37 \pm 0.06$	-6.30	-6.41	-6.73	-7.22	-7.80
21	$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	14.08	-36.0	-57.2 (51)	$-10.33 \pm 0.07$	-10.15	-10.11	-10.34	-10.73	-11.26

\* В скобках — расчетные данные.

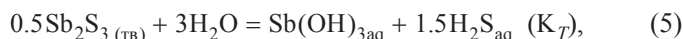
„Chiller“ (Solveq) [Reed, 1982] и сопутствующей ей термодинамической базы данных Soltherm-98. Выбранный базис гомогенных реакций был изменен с учетом химических форм, которые используются в данной базе, чтобы обеспечить ее внутреннюю согласованность (см. табл. 2).

Реакция растворения металлической сурьмы может быть записана как



Для данного процесса необходимо учитывать особенности редокс-взаимодействия в системе. Увеличение как  $m_{\text{HS}^-}$  (рис. 2), так и  $m_{\text{Cl}^-}$  (рис. 3) вызывает понижение Eh растворов, повышая концентрацию  $\text{H}_{2\text{aq}}$  что, в свою очередь, приводит к заметному понижению растворимости  $\text{Sb}_{(\text{ТВ})}^0$ .

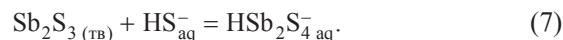
Можно отметить, что в сульфидных высокотемпературных (200—250 °С) водных растворах растворимость антимонита определяется уравнением:



но она также уменьшается с ростом  $m_{\text{HS}^-}$  (рис. 4, А). Понижение растворимости  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{ТВ})}$  обусловлено проявлением эффекта общего иона, поскольку гидролиз гидросульфидного иона, протекая по известной схеме



приводит к увеличению активности  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ . Сульфидные комплексы сурьмы в рассматриваемых условиях в растворах, вероятно, не играют существенной роли, но они становятся доминирующими от слабокислых до близнейтральных значений pH (pH = 5—7) при температурах (50—150 °С), согласно уравнениям реакций (1) и



Оценка растворимости антимонита ( $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{ТВ})}$ ) в хлоридных растворах предусматривает присутствие в растворе сульфидной серы ( $m_{\text{HS}^-} = 0.0001$ ). Как показано на рис. 4, Б и 5, в хлоридных ( $m_{\text{Cl}^-} = 5$ ) кислых (pH = 2) растворах при температурах (100—200 °С) растворимость антимонита происходит в основном за счет образования хлоридных форм сурьмы,  $\text{SbCl}_n^{3-n}$  (уравнение реакции 3) и смешанных хлоридно-гидроксидных комплексов (см. табл. 2).

В слабокислых и близнейтральных условиях (рис. 6, 7) в высокохлоридных растворах антимонит растворяется по реакции (5), образуя гидроксидную форму сурьмы,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , которая также является одной из преобладающих химических форм при растворении  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{ТВ})}$  в сильно кислых (pH = 2) (рис. 8) и становится доминирующей при pH = 5 (рис. 7) и в низкохлоридных ( $m_{\text{Cl}^-} = 0.1$ ) растворах.

На рис. 9 представлен результат моделирования совместной растворимости  $\text{Sb}_{(\text{ТВ})}^0$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{ТВ})}$  при 250 °С в сульфидно-хлоридном ( $m_{\text{HS}^-} = 0.01$ ;  $m_{\text{Cl}^-} = 1$ ) растворе в зависимости от pH. Хорошо видно, что в сильноокислой окислительной области (pH = 2—3; Eh = 0.06...-0.06 В) в растворе преобладающими химическими формами при растворении металлической сурьмы и антимонита являются хлоридные,  $\text{SbCl}_n^{3-n}$ , хлоридно-гидроксидные,  $\text{SbClOH}^+$ ,  $\text{SbCl}_2\text{OH}$ ,  $\text{SbCl}_3\text{OH}^-$  и сульфидный,  $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$  комплексы сурьмы.

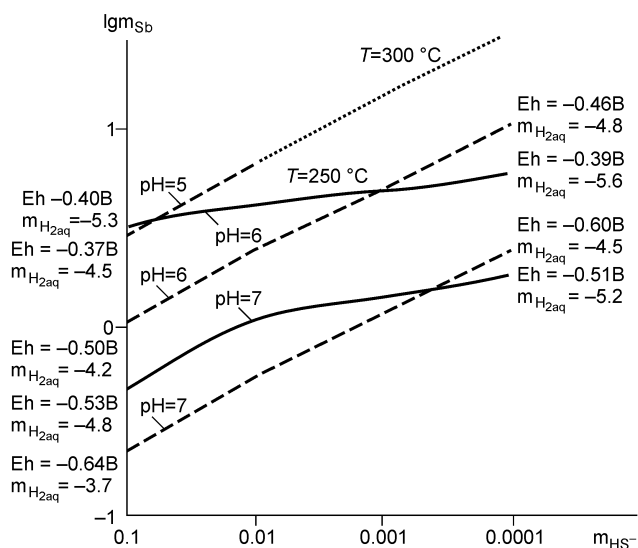


Рис. 2. Растворимость  $Sb_{(ТВ)}^0$  в сульфидных растворах в зависимости от Eh, pH и  $m_{HS^-}$  при  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$  (сплошные линии) и  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  (штриховые линии, пунктирная линия — экстраполяция).

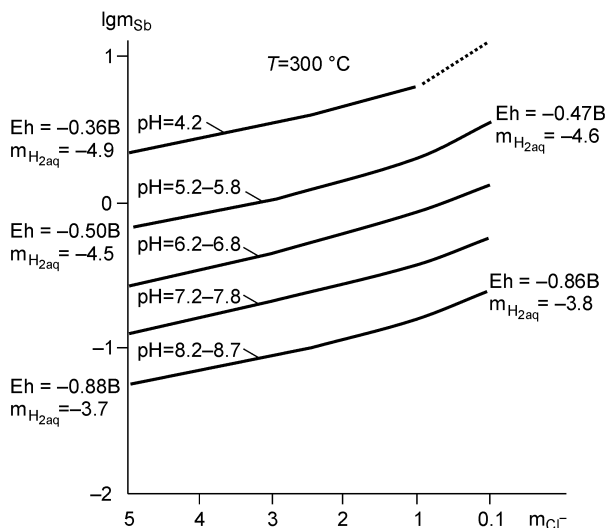


Рис. 3. Растворимость  $Sb_{(ТВ)}^0$  в хлоридных растворах в зависимости от Eh, pH и  $m_{Cl^-}$  при  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Растворимость  $Sb_{(ТВ)}^0$  и  $Sb_2S_3_{(ТВ)}$  в этом растворе заметно возрастает (за счет комплексов  $Sb(OH)_3$  и  $SbS_2^-$ ) при увеличении значения pH и понижении Eh раствора, повышая  $m_{H_2aq}$  (от  $10^{-6.2}$  до  $10^{-4.9}$ ), но понижая  $m_{H_2Saq}$  (от  $10^{-2.5}$  до  $10^{-4.9}$ ), что, в свою очередь, уменьшает растворимость  $Sb_{(ТВ)}^0$  (уравнение 4), увеличивая в то же самое время растворимость  $Sb_2S_3_{(ТВ)}$  согласно уравнению реакции 5. Таким образом, можно сделать вывод, что в сульфидно-хлоридном растворе при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  ( $pH = 7$ ,  $Eh = -0.53\text{ В}$ ) высокая концентрация Sb(III) в основном обеспечивается гидроксидным комплексом  $Sb(OH)_3$  и является результатом растворения только антимонита, вследствие достаточной устойчивости в данной восстановительной области самородной сурьмы. Важно отметить, что при повышении температуры заметно возрастают растворимости  $Sb_{(ТВ)}^0$  и  $Sb_2S_3_{(ТВ)}$  как в сульфидных, так и в хлоридных растворах.

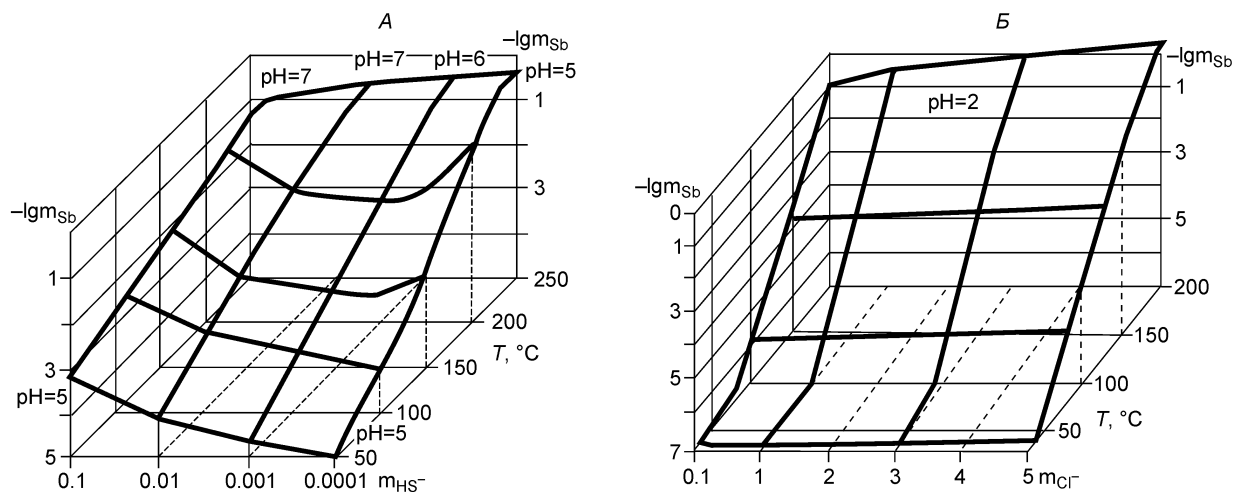


Рис. 4. Поверхность растворимости  $Sb_2S_3_{(ТВ)}$ :

А — в сульфидных растворах в зависимости от pH, температуры и  $m_{HS^-}$ . Б — в хлоридных растворах при  $pH = 2$  в зависимости от температуры и  $m_{Cl^-}$ .

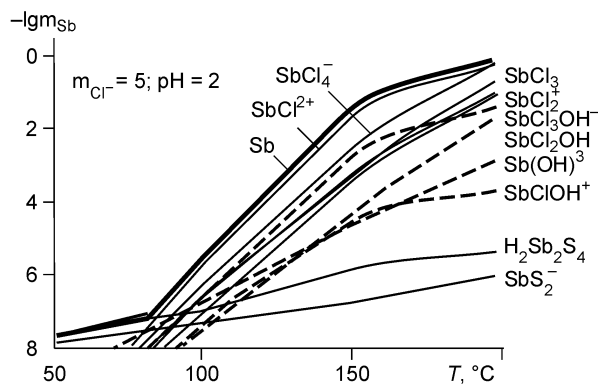


Рис. 5. Концентрация сурьмы при растворении антимонита в хлоридном ( $m_{\text{Cl}^-} = 5$ ) растворе при  $\text{pH} = 2$  в зависимости от температуры.

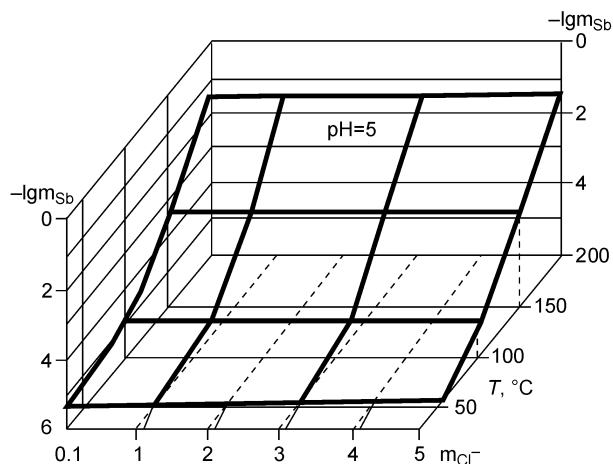


Рис. 6. Поверхность растворимости  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{тв})$  в хлоридных растворах при  $\text{pH} = 5$  в зависимости от температуры и  $m_{\text{Cl}^-}$ .

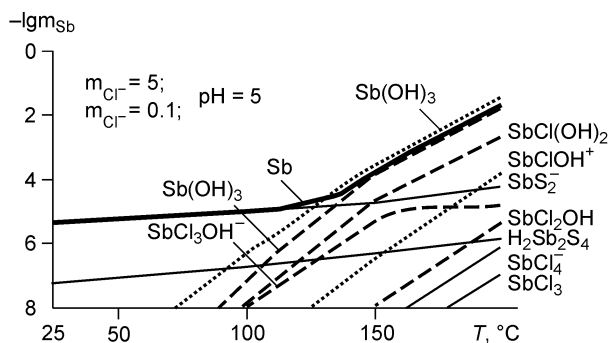


Рис. 7. Концентрация сурьмы при растворении антимонита в хлоридном растворе при  $\text{pH} = 5$  в зависимости от температуры.

$m_{\text{Cl}^-} = 5$  — сплошные и штриховые линии;  $m_{\text{Cl}^-} = 0.1$  — пунктирные линии.

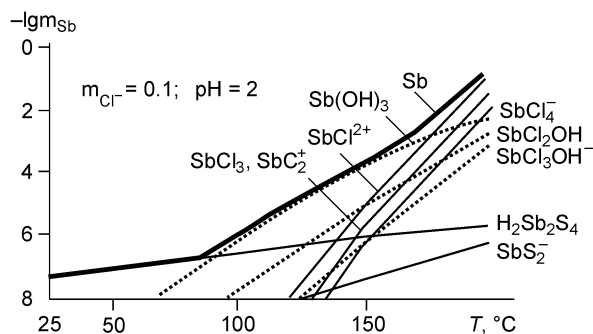


Рис. 8. Концентрация сурьмы при растворении антимонита в хлоридном ( $m_{\text{Cl}^-} = 0.1$ ) растворе при  $\text{pH} = 2$  в зависимости от температуры.

Потенциально возможная металлоносность хлоридно-сульфидных растворов по сурьме представлена в табл. 3.

Полученные нами термодинамические данные не противоречат исследованию фазовых взаимоотношений в системе  $\text{Sb}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ , проведенному В.И. Сорокиным и др. [1988], и хорошо согласуются с результатами экспериментов, приведенными в работе В.С. Балицкого и др. [1976], при изучении устойчивости самородной сурьмы и антимонита в водных растворах электролитов в широком диапазоне изменения  $T$  и  $\text{pH}$ . Эти эксперименты подтверждают отложение самородной сурьмы из высокотемпературных флюидов при дефиците сульфидной серы, а понижение температуры растворов и повышение в них концентрации сульфидной серы

Рис. 9. Концентрация сурьмы при растворении  $\text{Sb}_{(\text{тв})}^0$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{тв})$  в хлоридно-сульфидном ( $m_{\text{Cl}^-} = 1$ ;  $m_{\text{HS}^-} = 0.01$ ) растворе в зависимости от  $\text{pH}$ ,  $E_h$  при температуре  $250^\circ\text{C}$ .

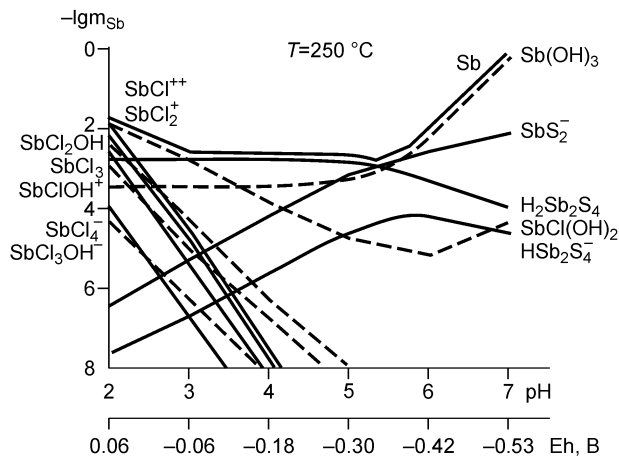




Таблица 3. Возможная металлоносность растворов по Сsb

№ п/п	Основной компонент	Концентрация, моль/кг H <sub>2</sub> O	pH	Возможное содержание Sb, г/кг H <sub>2</sub> O
<i>При растворении антимонита</i>				
1	NaCl	5.0	2	120
	NaHS	0.0001	5	2.8 (200 °C)
2	NaCl	0.1	2	12.8
	NaHS	0.0001	5	2.9 (200 °C)
3	NaHS	0.1	6	4.5
			7	6.1 (250 °C)
4	NaHS	0.0001	5	54.7 (250 °C)
<i>При растворении антимонита и самородной сурьмы</i>				
5	NaCl	1.0	2	4.3
	NaHS	0.01	7	88.9 (250 °C)
<i>Металлоносность гидротермальных растворов</i>				
6	NaCl	4.4	4	C <sub>S<sup>2-</sup></sub> = 10 <sup>-1</sup> м, C <sub>S<sup>2-</sup></sub> = 10 <sup>-4</sup> м
	KCl, CO <sub>2</sub>			2.7·10 <sup>-2</sup> (250 °C), 1.3 (200 °C) T <sub>кин</sub> SbCl <sub>3</sub> = 223 °C
7	NaCl, CO <sub>2</sub>	0.9	3	1.7·10 <sup>-3</sup> (250 °C), 41.4 (250 °C)
8	NaCl, NaHCO <sub>3</sub>	0.9	8	7.7 (250 °C), 94.7 (250 °C)

приводит к кристаллизации антимонита. В рассматриваемых условиях (по экспериментальным и расчетным данным) осаждение антимонита происходит в кислых, слабокислых до нейтральных и средних по редокс-потенциалу растворах, а самородная сурьма образуется в более восстановительной области в нейтральных до щелочных растворах, предшествуя отложению антимонита в минеральных парагенезисах.

### ОЦЕНКА МЕТАЛЛОНОСНОСТИ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Основной целью проведенного исследования по растворимости антимонита в рудообразующих гидротермальных растворах разного состава и происхождения (см. рис. 1, табл. 1) является оценка их потенциальной металлоносности (термодинамической растворимости металлов в них), которая, в конечном итоге, определяет рудопродуктивность гидротермальных систем.

Возможные химические формы, в виде которых осуществляется перенос Sb(III) в гидротермальных растворах, можно отнести к моносурьмяным и бисульфидным комплексам. Поэтому базис линейно-независимых

уравнений образования однородных форм Sb(III) был поделен на две подсистемы химических форм. К первой подсистеме (I) относятся уравнения с 1 по 12, а ко второй (II) — с 13 по 16 (см. табл. 2).

Используя данные табл. 2 и сведения о составе гидротермальных растворов (см. табл. 1, рис. 1), мы рассчитали доленое распределение химических форм Sb(III) в растворах при заданной температуре. Для оценки поправки к константе, известной для  $\mu \rightarrow 0$ , при приведении ее к более высоким ионным силам было использовано известное расширенное уравнение Дебая—Хюккеля с параметром  $b = -0.15$ .

По данным о pH, C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> (10<sup>-1</sup> и 10<sup>-4</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O), константах диссоциации H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S были вычислены значения равновесных концентраций OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, затем рассчитаны доли химических форм Sb(III) по уравнениям типа:

$$\alpha_{Sb(OH)_3}^I = \beta_{Sb(OH)_3} [OH^-]^3 / \left( 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{SbCl_i[Cl^-]^i} + \sum_{i=2}^4 \beta_{SbOH_i[OH^-]^i} + \sum_{x,y=Cl^-, OH^-} \beta_{Sb_{xy}[x^-][y^-]} + K_{12} [HS^-]^2 [OH^-]^2 \right) \quad (8)$$

для подсистемы (I) и типа

$$\alpha_{Sb(Sb_2S_4^{2-})}^{II} = K_{13} [HS^-]^4 [OH^-]^4 / (K_{16} [OH^-]^6 + K_{13} [HS^-]^4 [OH^-]^4 + K_{14} [HS^-]^4 [OH^-]^3 + K_{15} [HS^-]^4 [OH^-]^2) \quad (9)$$

для подсистемы (II).

Для вычисления общей концентрации Sb(III) в растворе, которая находилась в равновесии с антимонитом (Sb<sub>2</sub>S<sub>3(ТВ)</sub>), необходимо базис гомогенных химических равновесий дополнить гетерогенными: для подсистемы (I) уравнением (8), константы которого представлены в табл. 4. Расчет осуществлялся по уравнениям:

$$[Sb(OH)_3] = K_T / [H_2S]^{1.5}, \quad (10)$$

$$C_{Sb}^I = [Sb(OH)_3] / \alpha_{Sb(OH)_3}^I. \quad (11)$$

Для подсистемы (II) гетерогенным уравнением (2), константы которого также представлены в табл. 4 (влияние ионной силы на величину K<sub>T</sub> в данном случае было учтено). Расчет осуществлялся по уравнениям:

$$[Sb_2S_4^{2-}] = K_T [OH^-] [HS^-], \quad (12)$$

$$C_{Sb}^{II} = [Sb_2S_4^{2-}] / \alpha_{Sb_2S_4^{2-}}^{II}. \quad (13)$$

Таблица 4.

Константы равновесия гетерогенных равновесий (2), (5)

Константа	$T, ^\circ\text{C}$					
	25	50	100	150	200	250
$\text{p}K_2^0$	0.82	0.32	-0.14	-0.25	-0.25	-0.25
$\text{p}K_8^0$	18.18	16.44	13.47	11.30	9.38	7.82

Равновесная концентрация каждой из химических форм получена умножением доли формы на  $C_{\text{Sb}}^{\text{I}}$  или  $C_{\text{Sb}}^{\text{II}}$ . Общая концентрация Sb(III) в растворе составит:  $C_{\text{Sb}} = C_{\text{Sb}}^{\text{I}} + C_{\text{Sb}}^{\text{II}}$ . Результаты этих исследований приведены на рис. 10 и табл. 3.

По данным, представленным в табл. 3, наиболее высокие содержания сурьмы отмечаются в кислых высокохлоридных растворах, что указывает на существенную роль в ее переносе хлоридных комплексов. Кроме того, при  $T > 220^\circ\text{C}$  сурьма может переноситься и в составе газовой фазы флюидов, вследствие низкой температуры кипения  $\text{SbCl}_{3\text{газ}}$  ( $T_{\text{кип}} = 223^\circ\text{C}$ ), что установлено с помощью метода КР-спектроскопии [Боровиков и др., 2005].

Ведущими химическими формами сурьмы (III) в сульфидно-хлоридных растворах (см. рис. 10) являются: хлоридные ( $\text{SbCl}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_3$ ), сульфидные ( $\text{SbS}_2^-$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{HSb}_2\text{S}_4^-$ ), гидроксидный ( $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ), смешанный хлоридно-гидроксидный ( $\text{SbCl}_3\text{OH}^-$ ) комплексы. Отчетливо видно также изменение роли хлоридных, сульфидных, гидроксидных комплексов по мере изменения кислотно-щелочных свойств растворов (pH) и температуры. Если в растворах хлоридно-сульфидного и хлоридно-сульфидно-углекислого состава преобладают хлоридные, сульфидные, хлоридно-гидросульфидный и гидроксидный, то в хлоридно-бикарбонатно-сульфидном основными химическими формами переноса Sb(III) являются гидроксидный и сульфидные комплексы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты позволили оценить относительную роль различных химических форм в переносе Sb(III) гидротермальными растворами, отличающимися по составу и происхождению, а также возможную металлоносность этих растворов. Приведенные данные обнаруживают значительную зависимость содержания сурьмы в растворах от  $T$ , Eh, pH,  $m_{\text{Cl}^-}$ ,  $m_{\text{HS}^-}$ . Изменение именно этих параметров вызывает отложение антимонита и других сурьмяных минералов при формировании руд на геохимических барьерах. Металлоносность по сурьме высококонцентрированных кислых хлоридно-сульфидных растворов обусловлена образованием хлоридных и сульфидных комплексов, в близонейтральной об-

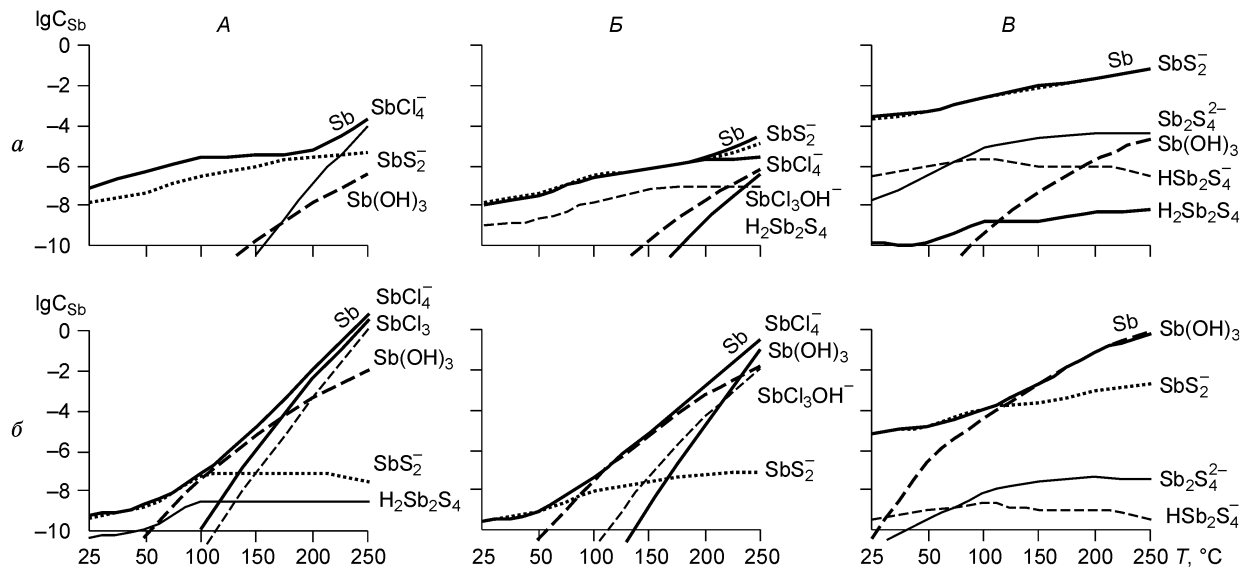


Рис. 10. Концентрация сурьмы в хлоридно-сульфидных гидротермальных растворах в зависимости от pH и температуры:

при  $C_{\text{S}^{2-}} = 0.1 \text{ m}$  (а) и  $0.0001 \text{ m}$  (б); А — при  $m_{\text{Cl}^-} = 4.4$ , pH = 4; Б — при  $m_{\text{Cl}^-} = 0.9$ , pH = 3; В — при  $m_{\text{Cl}^-} = 0.9$ , pH = 8 (см. табл. 3, № 6—8).

ласти — преобладанием гидроксокомплекса и сульфидных форм сурьмы, а в растворах с низким содержанием сульфида — доминированием хлоридных форм или гидроксокомплекса Sb(III).

Оценена вероятная металлоносность гидротермальных растворов ( $T = 200\text{—}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) различного состава и происхождения, среди которых ведущая роль принадлежит высокохлоридным растворам с низким содержанием сульфидной серы в кислой области ( $\text{pH} = 2\text{—}3$ ), их потенциальная металлоносность может достигать 120 г/кг  $\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 3). Высокой металлоносностью 94.7 г/кг  $\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 3) характеризуются и растворы с низкой концентрацией хлорид- и сульфид-ионов в щелочной области ( $\text{pH} = 7\text{—}8$ ). Наиболее интенсивное рудоотложение может осуществляться как из кислых, так и из щелочных растворов в случае взаимодействия их с сульфидизированными вмещающими породами, что, например, происходит при формировании Ag-Sb и Au-Sb месторождений в черных сланцах, а также при смешении близнейтральных или щелочных металлоносных растворов с сероводородными водами, что характерно для Sb и Sb-Hg месторождений (см. табл. 1, рис. 1).

Полученные данные могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов рудообразования с участием сурьмы на различных по минеральному составу типам месторождений Au-Sb, Ag-Sb, Pb-Zn-Sb, Hg-Sb.

Авторы выражают благодарность д. х. н. В.И. Белеванцеву за совместное исследование миграции сурьмы в гидротермальных растворах и профессору Орегонского университета (США) М. Риду за возможность использования программы „Chiller“. Авторы также благодарят проф. Б.Н. Рыженко за конструктивные замечания при рецензировании рукописи, что способствовало улучшению ее качества.

Работа выполнена при поддержке НШ (4933.2006.5) и Минобрнауки РФ РНП. 2.1.1.720.

#### ЛИТЕРАТУРА

**Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Шикина Н.Д.** Экспериментальные исследования и согласование термодинамических данных в системе Sb(III)—Sb(II) O—H // *Геохимия*, 1993, № 12, с. 1709—1723.

**Балицкий В.С., Мозгова Н.Н., Озерова Н.А., Дороговин Б.А., Комова В.В.** Условия образования самородной сурьмы и антимонита и их сростаний в сурьмяных месторождениях (по анализу включений и экспериментальным данным) // *Геохимия. Минералогия. Петрология*. М., Наука, 1976, с. 182—193.

**Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А.** Гидротермальные растворы и миграция ртути // *Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз*. Новосибирск, Наука, 1982, с. 3—42.

**Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А.** Растворимость антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{K})}$ : экспертиза известных интерпретаций и уточнения // *Геохимия*, 1998а, № 1, с. 65—72.

**Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А.** Сурьма в гидротермальных растворах: анализ и обобщение данных о хлорокомплексах сурьмы (III) // *Геохимия*, 1998б, № 10, с. 1033—1038.

**Бергер В.И.** Сурьмяные месторождения. Закономерности размещения и критерии прогнозирования. Л., Недра, 1978, 295 с.

**Борисенко А.С.** Рудообразующие системы низкотемпературных гидротермальных месторождений (типы систем, генетические модели, факторы рудопродуктивности): Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, НИЦ ОИГГМ, СО РАН, 1999, 96 с.

**Борисенко А.С., Лебедев В.И., Тюлькин В.Г.** Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Новосибирск, Наука, 1984, 172 с.

**Борисенко А.С., Боровиков А.А., Житова Л.М., Павлова Г.Г.** Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности // *Геология и геофизика*, 2006, т. 47 (12), с. 1308—1325.

**Боровиков А.А., Гущина Л.В., Шебанин А.П., Павлова Г.Г.** Изучение комплексообразования сурьмы (III) в кислых высокохлоридных растворах при температурах 20—200 °C методами КР-спектроскопии и термодинамического моделирования // *Геохимия*, 2005, № 10, с. 1116—1119.

**Бортников Н.С.** Геохимия и происхождение рудообразующих флюидов в гидротермально-магматических системах в тектонически-активных зонах // *ГРМ*, 2006, т. 48, № 1, с. 3—28.

**Генетические модели** эндогенных рудных формаций / Под ред. В.А. Кузнецова, Э.Г. Дистанова, А.А. Оболенского, В.Н. Шарاپова. Новосибирск, Наука, 1983, т. 1, 182 с.; т. 2, 173 с.

**Гущина Л.В., Оболенский А.А.** Сурьма (формы переноса, металлоносность) в гидротермах // V междунар. конференция „Новые идеи в науках о Земле“. Тез. докл. М., 2001, т. 2, 153 с.

**Гущина Л.В., Боровиков А.А., Шебанин А.П.** Экспериментальное изучение комплексообразования сурьмы (III) в сульфидных щелочных растворах при повышенных температурах методом КР-спектроскопии // *Геохимия*, 2000, № 5, с. 1—4.

**Дистанов Э.Г., Стеблева А.Т., Оболенский А.А., Кочеткова К.В., Борисенко А.С.** Генезис Удерецкого золото-сурьмяного месторождения в Енисейском крыже // *Геология и геофизика*, 1975 (8), с. 19—27.

**Дистанов Э.Г., Оболенский А.А., Кочеткова К.В., Борисенко А.С.** Удережское сурьмяное месторождение в Енисейском кряже // Геология и генезис рудных месторождений юга Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, с. 5—32.

**Мазуров М.П., Бондаренко П.М.** Структурно-генетическая модель рудообразующей системы ангаро-илимского типа // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (10), с. 1584—1593.

**Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л.** Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971, 236 с.

**Оболенский А.А., Гущина Л.В., Борисенко А.С.** Физико-химическое моделирование процессов рудообразования на ртутных месторождениях // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (12), с. 1344—1359.

**Овчинников Л.Н., Козлов Е.Д., Рафальский Р.П.** Растворимость антимонита в хлоридных растворах при повышенных температурах // Геохимия, 1982, № 9, с. 1290—1306.

**Павлова Г.Г., Гущина Л.В., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Оболенский А.А.** Серебро и сурьма в гидротермальных растворах Ag-Sb месторождений // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (10), с. 1186—1197.

**Попова М.Я., Ходаковский И.Л., Озерова Н.А.** Экспериментальное определение термодинамических свойств гидроксо- и гидроксофторидных комплексов сурьмы при температуре до 200 °С // Геохимия, 1975, № 6, с. 835—842.

**Рудообразование** и генетические модели эндогенных рудных формаций / Под ред. А.А. Оболенского, В.И. Сотникова, В.Н. Шарапова. Новосибирск, Наука, 1988, 343 с.

**Сорокин В.И., Покровский В.А., Дадзе Т.П.** Физико-химические условия образования сурьмяно-ртутного оруденения. М., Наука, 1988, 143 с.

**Шикина Н.Д., Зотов А.В.** Термодинамические свойства гидроксокомплекса сурьмы  $Sb(OH)_3(p-p)$  при температуре до 773.15 К и давлении до 1000 бар // Геохимия, 1990, № 12, с. 1767—1772.

**Федорчук В.А.** Геология сурьмы. М., Недра, 1985, 267 с.

**Франклин Д.М., Лайдон Д.У., Сангстер Д.Ф.** Колчеданные месторождения вулканической ассоциации // Генезис рудных месторождений. М., Мир, 1984, т. 2, с. 39—252.

**Хаугокоу Я., Шифу Ци.** Пособие для практических занятий по курсу месторождений полезных ископаемых. Чанчунь, Изд-во Чанчуньского геол. ин-та, 1980, с. 121—125.

**Arntson R., Dickson F., Tunell G.** Stibnite ( $Sb_2S_3$ ) solubility in sodium sulfide solutions // Science, 1966, v. 153, № 3744, p. 1673—1674.

**Belkin H.E.** Fluid inclusion systematics of epithermal mercury-antimony mineralization, southwestern Alaska, USA: [Pap.] ECROFI XII: 12th Bienn. Symp. Eur. Curr. Res. Fluid Inclusions, Warsaw, Cracow, June 13—18, 1993: Abstr. // Arch. Miner., 1993, v. 49, № 1, p. 25—26.

**Bouch J.E., Naden J., Shepherd T.J., McKerverey J.A., Young B., Benham A.J., Sloane H.J.** Direct evidence of fluid mixing in the formation of stratabound Pb-Zn-Ba-F mineralization in the Alston Block, North Pennine Orefield (England) // Miner. Depos., 2006, v. 41, № 8, p. 821—835.

**Boiron M.-C., Cathelineau M.** Les alterations hydrothermales et les mineralisations associees des tufs viseens du bassin de Villeranges (Massif Central Francais): donnees geothermometriques deduites de l'etude des inclusions fluides [Стадийность формирования Sb-Au-As-месторождений района Вильранж, Центральный массив, Франция] // Doc. BRGM, 1988, v. 2, № 158, p. 651—665.

**Bril H., Beaufort D.** Hydrothermal alteration and fluid circulation related to W, Au, and Sb vein mineralizations, Haut Allier, Massif Central, France // Econ. Geol., 1989, v. 84, № 8, p. 2237—2251.

**Dill H.G., Weiser T., Bernhardt I.R.** The composite gold-antimony vein deposit at Kharma (Bolivia) // Econ. Geol., 1995, v. 90, p. 51—66.

**Hagemann S.G., Groves D.I., Ridley J.R., Vearncombe J.R.** The Archean lode gold deposits at Wiluna, Western Australia: high-level brittle-style mineralization in a strike-slip regime // Econ. Geol., 1992, v. 87, № 4, p. 1022—1053.

**Helgeson H.C.** Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci., 1969, v. 267, p. 729—804.

**Höll R., Borisenko A., Obolenskiy A., Grechischev O., Scherbakov Yu.** Sn and Ta granitoid-related ore-magmatic systems (Deputatskiy and Ulug-Tanzek deposits, Russia) // Ore-bearing granites of Russia and adjacent countries. Moscow, IMGRE, 2000, p. 127—141.

**Kesler S.E.** Ore-forming fluids // Elements, 2005, v. 1, № 1, p. 13—18.

**Kontak D.J., Horne R.J., Smith P.** Hydrothermal characterization of the West Gore Sb-Au deposit, Meguma terrane, Nova Scotia, Canada // Econ. Geol., 1996, v. 91, № 7, p. 1239—1262.

**Krupp R.** Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation and equilibrium constants, from 25 to 350 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, v. 52, p. 3005—3015.

**Learned R., Tunell G., Dickson F.** Equilibria of cinnabar, stibnite and saturated solutions in the system HgS—Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—NaS from 150—250 °C at 100 bars, with implication concerning ore genesis // US Geol. Surv. J. Res., 1974, v. 2, № 4, p. 457—466.

**Madu B.E., Nesbitt B.E., Muehlenbachs K.** A mesothermal gold-stibnite-quartz vein occurrence in the Canadian Cordillera // Econ. Geol., 1990, v. 85, № 6, p. 1260—1268.

**Obolenskiy A.A., Gushchina L.V., Belevantsev V.I.** Antimony in hydrothermal solutions: forms of transfer, metal content, and conditions of stibnite deposition. Mineral deposits // Processes to processing. Balkema, Rotterdam, 1999, p. 129—132.

**Ortega L., Vindel E.** Evolution of ore-forming fluids associated with Late Hercynian antimony deposits in Central/Western Spain: case study of Mary Rosa and El Juncalón // Europ. J. Miner., 1995, № 7, p. 665—673.

**Peters S., Golding S., Dowling K.** Melange- and sediment-hosted gold-bearing quartz veins, Hodgkinson gold field, Queensland, Australia // Econ. Geol., 1990, v. 85, № 2, p. 312—327.

**Reed M.H.** Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase // Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 513—528.

**Roberts P.J., Knight N.D.** Assessment of Australian antimony resources // Austral. Miner. J., 1976, v. 28, № 2, p. 51—59.

**Rusk B., Reed M., Dilles J.H., Klemm L.** Compositions of magmatic-hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana // Chem. Geol., 2004, v. 210, p. 173—199.

**Schoch A.E., Killick A.M.** Fluids associated with antimony deposits in the Murchison Range, South Africa // ECROFI XI. Plinius, 1991, № 5, p. 199—200.

*Рекомендована к печати 12 апреля 2007 г.  
В.Н. Шарповым*

*Поступила в редакцию  
31 января 2007 г.*