# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЫШЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ИНДИЯ В РУДАХ ОЛОВОСУЛЬФИДНЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА ПО ДАННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2020 г. И. В. Гаськов<sup>а, b,</sup> \*, Л. В. Гущина<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия \*e-mail: gaskov@igm.nsc.ru \*\*e-mail: gushchina@igm.nsc.ru Поступила в редакцию 04.10.2017 г. После доработки 18.06.2019 г. Принята к публикации 05.07.2019 г.

В настоящее время основными поставшиками инлия в мире являются полиметаллические (70-75 мас. %) и оловосульфидные (10–15 мас. %) месторождения. Однако до сих пор непонятны причины и условия накопления In в рудах этих месторождений. Поэтому нами было проведено моделирование физико-химических условий образования полиметаллических и оловосульфилных руд с повышенной индиеносностью. С этой целью по имеющимся литературным данным установлен средний состав рудоносных гидротермальных растворов и параметры процессов рудообразования на этих месторождениях. На основании этих данных и полученных нами стандартных термодинамических характеристик  $\Delta G_f^0$ ,  $\Delta H_f^0$ ,  $S_f^0$ ,  $V_f^0$ ,  $C_p^0$  хлоридных форм индия (InCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, InCl<sub>3</sub>, InClOH<sup>+</sup>) с учетом коэффициентов, необходимых для расчета при повышенных температурах и давлениях, проведено по программам "Gem-Selektor-3" и "Chiller" термодинамическое моделирование формирования повышенных содержаний индия в этих рудах. Результаты термодинамического моделирования процесса образования кварц-касситеритовых и оловосульфидных руд показывают, что более высокие содержания индия в оловосульфидных рудах связаны с их формированием из кислых (pH 4.3) высоко хлоридных (6.6 m), растворов, в которых In находился в виде (InCl<sub>3aq</sub>) с концентрацией 0.002 m. Формирование кварц-касситеритовых руд происходило из близ нейтрального (рН 5.3), низко хлоридного (1.02 m) раствора, в котором In находился в виде гидроксокомплексов  $InO_2H u InO_2$  с концентрацией не превышающей 0.00004 m, что, соответственно, и определило более низкие его содержания в этих рудах. Компьютерное моделирование формирования индиеносных колчеданно-полиметаллических и барит-полиметаллических месторождений показывает, что их формирование происходило из высокотемпературных хлоридных (1.3-4.3 m) гидротермальных растворов близ нейтрального состава (pH 5.8–6). Основными формами нахождения индия в растворе, являлись гидроксокомплексы InO<sub>2</sub>H и  $InO_2^-$ , обеспечивающие концентрации (5–9 × 10<sup>-5</sup> m). Однако, в силу низких концентраций индия в гидротермальных растворах, образующиеся сульфидные минералы (сфалерит, пирит и халькопирит), отличаются более низкими содержаниями индия по сравнению минералами оловосульфидных руд.

**Ключевые слова:** индий, рудообразующие системы, термодинамическое моделирование, химические формы переноса индия **DOI:** 10.31857/S001675252003005X

## введение

Индий это типичный рассеянный редкий элемент, среднее содержание которого в земной коре равен  $1.4 \times 10^{-5}$ %. Близость ионного радиуса индия с размерами ионов более распространенных металлов (Fe, Zn, Mn, Sn, Mg, Pb и др.) приводит к тому, что в природе индий встраивается в кристаллические решетки минералов этих элементов. Однако, несмотря на такое сходство, содер-

жание индия в подавляющем большинстве минералов-носителей невелико и редко выходит за пределы нескольких тысячных долей процента. Главными минералами-носителями индия являются цилиндрит Pb<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>14</sub> (0.1–1% In) и франкеит Pb<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>14</sub> (до 0.1% In), сфалерит ZnS (0.1–1% In), халькопирит CuFeS<sub>2</sub> (0.05-0.1% In) и борнит Cu<sub>3</sub>FeS<sub>3</sub> (0.01–0.05% In). Также известно несколько собственных минералов индия: самородный индий, индит FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, рокезит CuInS<sub>2</sub>, сакуранит (CuZnFe)<sub>3</sub>InS<sub>4</sub>, патрукит (Cu,Fe,Zn)<sub>2</sub>(Sn,In)S<sub>4</sub>, интерметаллид йиксуит PtIn, джалиндит In(OH)<sub>3</sub>, но они не имеют практического значения вследствие своей исключительной редкости. Наибольший интерес для промышленности представляет сфалерит (ZnS), в котором концентрации индия могут достигать 1.5 мас. %. Однако содержания индия в этом минерале чрезвычайно неравномерные и зависят от типа месторождения и от условий его образования. В настоящее время основными поставщиками индия в мире являются полиметаллические (70–75%) и оловосульфидные (10–15 мас. %) месторождения. Более высокие содержания индия характерны для комплексных олово-полиметаллических месторождений, развитых в Иберийском поясе (месторождения Рио-Тинто, Neves Corvo и Lagoa Salgada) (Schwarz-Schampera, Herzig, 2002; Benzaazoua e.a., 2003), в Японии (Toyoha, Ashio и Akenobe), Китае (Dulong и Dachang), Боливии (Potosi, Huari, Bolivar и Porco) (Murakami, Ishihara, 2013) и в оловосульфидных месторождениях Приморского и Хабаровского краев (Дальний Восток), где содержания In достигает до 1.5 мас. % в сфалерите и до 1300 ррт – в халькопирите (Бутова и др., 1998; Гавриленко и др., 1992). Также в виде примеси In входит в небольших количествах в состав касситерита, где его содержание по данным исследований, включающих электронную и сканирующую микроскопию, LA-ICP-MS составляет от 0.5 до 45 ppm. Наряду с оловосульфидными месторождениями Дальнего Востока повышенные концентрации In также установлены в колчеданно-полиметаллических месторождениях Южного Урала (Гайское, Узельгинское, Сафьяновское и др.) и Рудного Алтая (месторождения Юбилейное, Корбалихинское, Зареченское), в которых содержания индия достигают 69 ррт (Pavlova et al., 2013, 2015; Гаськов и др., 2014, 2017). Более высокие содержания индия отмечаются в месторождениях, где сталкиваются два спутника индия — олово и цинк. В сфалеритах из различных оловосульфидных месторождений содержание индия доходит до 1.5%.

Как известно, на изученных нами месторождениях индий в виде изоморфной примеси входит в структуру главных рудных минералов: сфалерита, халькопирита, пирита и касситерита. Главными условиями этого изоморфизма являются близость

ГЕОХИМИЯ том 65 № 3 2020

ионных радиусов взаимозамещающихся элементов, близкие их кристаллохимические свойства и сохранение после замещения электронейтральности структуры. Так как в нашем случае валентность замещающихся ионов различна, то возможно проявление лишь гетеровалентного изоморфизма. Для сфалерита  $Zn^{2++}$  (R = 0.074 нм) и  $In^{3+}$  (R = 0.08 нм) проявляется совершенный гетеровалентный изоморфизм, так как различие между их радиусами составляет меньше 15% по правилу Гримма-Голдшмидта (Годовиков, 1975). Для пирита  $Fe^{2+}$  (R = 0.078 нм), халькопирита  $Cu^{2+}$ (R = 0.073 нм) и касситерита Sn<sup>4+</sup> (R = 0.067 нм) изоморфизм с In<sup>3+</sup> является несовершенным, гетеровалентным, хотя ионные радиусы их катионов и индия близки (за исключением Sn<sup>4+</sup>). Это связано (по правилу А.Е. Ферсмана и В.М. Гольдшмидта) с различной степенью поляризации ионов, которая даже при очень близких радиусах затрудняет изомеризацию между ними.

Для понимания всех причин и условий накопления In в этих минералах, нами было выполнено моделирование физико-химических условий образования полиметаллических и оловорудных месторождений повышенной индиеносности. Для этого по данным изучения флюидных включений было проведено обобщение материалов по составу рудоносных гидротермальных растворов оловорудных месторождений Дальнего Востока (Депутатское, Тигриное и Правоурмийское) и в рудах колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая (Юбилейное, Корбалихинское, Зареченское).

Для термодинамического моделирования физико-химических условий образования повышенной индиеносности в этих месторождениях были использованы компьютерные программы: "Gem-Selektor-3" (Kulik et al., 2013), в которой расчет равновесного состояния системы выполняется методом минимизации энергии Гиббса и "Chiller" (Reed, 1982) — расчет основан на константах равновесий соответствующих реакций и данная программа дает возможность расчета реакций с участием теллура (в виде HTe<sup>-</sup>) и сульфосолей серебра (пираргирит) и меди (тетраэдрит и теннантит), термодинамические параметры которых находятся только в ее базе данных.

## КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕЛЬНОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВОРУДНЫХ И КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Анализ литературных данных по минеральному составу оловянных месторождений в оловорудных районах Дальнего Востока позволил выделить два типа руд: кварц-касситеритовые и оловосульфидные (Бутова и др., 1998; Коростелев и др., 1998; Родионов, 2005; Попова и др., 2013). Кварцкасситеритовые руды связаны в основном с кварц-топазовыми грейзенами с сидерофиллитом. Главным рудным минералом в них является касситерит, который отлагался на ранней стадии рудного процесса. В подчиненном количестве установлены сульфидные минералы: арсенопирит, халькопирит и пирит, которые имеют более позднее формирование по отношению к касситериту. Содержания индия в касситерите руд низкие и изменяются от 10 до 160 ppm. Кроме того в этих рудах установлены ниобий и тантал, которые изоморфно входят в состав касситерита до 1000 ppm и небольшие содержания серебра до 25 ppm.

Оловосульфидные руды часто ассоциируют с кварц-турмалиновыми метасоматитами, в которых преобладает тонкоигольчатый турмалин, придающий им зеленый цвет. В отличие от кварц-касситеритового типа в составе оловосульфидных руд резко преобладают сульфиды – Fe-сфалерит, халькопирит, пирротин, арсенопирит, пирит, а касситерит и станин являются второстепенными минералами. Нередко в составе оловосульфидных руд присутствует сульфид марганца, алабандин. Индий в значительном количестве входит в состав сфалерита (до 25000 ppm) и халькопирита (до 1000 ppm). Содержание индия в алабандине невысокое и составляет (14-20 ррт). Иногда отмечаются собственно индиевые минералы – индит, рокезит, лафоретит (Гавриленко и др., 1992; Семеняк и др., 1994; Seifert, Sandmann, 2006). Кроме индия в этих рудах установлены повышенные концентрации германия (до 100 г/т), галлия (до 37 ррт), серебра (до 400 ppm) и ниобия (до 66 ppm).

Изучение флюидных включений в рудных и сопутствующих минералах оловорудных месторождений Дальнего Востока с целью определения физико-химических параметров формирования оруденения и состава рудообразующих растворов проводилось многими исследователями: (Сущевская и др., 2002; Борисенко и др., 1997; Борисенко и др., 2014; Pavlova, Borovikov, 2010; Pavlova et al., 2015а, б; Павлова и др., 2016). Эти исследования показали, что формирование кварц-касситеритовых руд происходило при высоких температурах (600-400°С) из рудообразующих растворов с низкими концентрациями солей (1-10 мас. %) (табл. 1). Газовая фаза во включениях представлена в основном CO<sub>2</sub> и в небольшом количестве N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. По данным анализов флюидных включений в кварце, проведенным рядом исследователей (Heinrich et al., 1999; Audetat et al., 2000; Cauzid et al., 2007; Борисенко и др. 1997, 2014) было установлено присутствие рудных элементов, которые представлены в табл. 1. Статистический анализ состава включений показывает, что водно-солевая фракция гетерофазных флюидов, формировавших касситериткварцевый минеральный парагенезис, была обогащена Sn, As, а газообразная содержала невысокие концентрации Fe, Zn, Cu, Pb и S.

Оловосульфидная минерализация отлагалась при температурах 480-380°С из высококонцентрированного (50-21.5 мас. %) хлоридно-карбонатного флюида, что подтверждается присутствием галита, сильвина и сидерита во включениях, с газовой фазой состава СО<sub>2</sub>-СН<sub>4</sub>. Данные анализа флюидных включений в кварце оловосульфидных руд представлены в табл. 1. Кроме этих элементов во включениях методом LA-ICP-MS анализа иногда фиксируются Mo, W, Ag, Sb, Sr, Cs, Rb, Ві и Іп. Концентрацию Іп в многофазных включениях, учитывая интерференцию по массам <sup>115</sup>Sn и <sup>115</sup>In. можно грубо оценить в величину от 6.2 до 0.3 ррт. Водно-солевая фракция включений из оловосульфидных руд обогашена Fe. Mn. Zn. As. Cu, Sn и In, а газовая фаза содержала повышенные концентрации Fe, Mn, Zn, а также S и As.

Изученные нами колчеланно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая относятся к единой вулканогенной колчеданно-полиметаллической формации, в рамках которой выделяются два устойчивых минеральных типа - собственно колчеданно-полиметаллический (месторождения Юбилейное, Корбалихинское,) и баритполиметаллический (месторождение Зареченское), различающиеся по содержанию пирита, барита, по соотношению главных рудных компонентов (меди, цинка и свинца) и концентрациям золота, серебра и других элементов-примесей. Содержания In в рудах разных месторождений имеют крайне неравномерное распределение и в целом изменяются от кларковых величин до 69 ррт. Средние содержания индия в рудах колчеданно-полиметаллических месторождений составляют 9 ррт на Юбилейном месторождении, 6.5 ррт на Корбалихинском месторождение, а в рудах барит-полиметаллического Зареченского месторождения установлены более высокие средние содержания In (11.45 ppm). Максимальное содержание индия (69 ррт) выявлено в сплошных пирит-халькопиритовых рудах Юбилейного месторождения. Главными концентраторами In являются сфалерит и халькопирит, причем в рудах Юбилейного месторождения более высокие концентрации In установлены в халькопирите (до 51.1 ppm), а на Корбалихинском месторождении повышенные концентрации In фиксируются и в сфалерите (до 38.6 ppm) и в халькопирите (до 25.1 ppm). В рудах Зареченского барит-полиметаллического месторождения, где установлены наиболее высокие средние содержания In (11.45 ppm) в рудах, его концентрации в главных рудных минералах ниже, чем в рудах в целом (сфалерит – до 5.02 ррт, галенит – не обнаружен, пирит – до 5.38 ррт), что может указывать либо на самостоятельные минеральные фазы In в этих рудах, либо на связь его с

флюидных включениях
õ
элементов в
удных :
đ
х
петрогенных
Ы
нтраци
ſē
H
20
-
-
Таблица

Депутат	ское (Борисе	нко и др.	., 1997, 20	14) микрс	рентге	носпект	ральны	ій аналі	из, LA-	·ICP-M	S								
T, ∘C	NaCl, мас. % эквивал.	Nа, мас. %	К, мас. %	Са, мас. %	Mn, Mac. %	Fe, Mac. %	Cu, ppm	Zn, ppm	As, ppm	Rb, ppm	Sr, ppm	Ag, ppm	Sn, ppm	Sb, ppm	Cs, ppm	W, ppm	S, Mac. %	Pb, ppm	Bi, ppm
600-400	1-10	0.2-2	0.1-1.8	I		I	30	200	290	30	I	I	110		I	70	I	30	9
480	21.5	8.6	5.3	6.0	2.6	10.4	100	11233	200	Ι	Ι	800	I	I	Ι	I	0.15	I	Ι
450	50	17.7	1.4	0.07	2.5	2.2	120	5720	11	100	2.4	15	11	5	40	1240	0.05	1500	130
400	48	9.4	4.9	1.6	2.4	10.6	4300	19300	2900	1140	780	470	760	270	510	330	0.07	2720	80
380	44	7.5	3.1	1.3	0.7	6.7	820	2400	240	1040	450	24	280	52	550	20	0.18	530	13
				Моле	Гранит	(Heinric	ch et al,	1999; 4	Audetat	et al., 2	000) L≁	A-ICP-I	AS						
T, °C	NaCl, мас. % эквивал.	Nа, мас. %	К, мас. %	Mn, mac. %	Fe, Mac. %	Cu, p	mq	Zn, ŗ	mqc	As, p	mď	Rb, p	mq	Sb, pJ	mq	Cs, ppm	Pb, ppm	Bi, pı	m
528	28	$7.2 \pm 0.5$	$3.5 \pm 0.4$	$1.4 \pm 0.2$	$4 \pm 1$	600 ±	200	3200 ≟	± 800	180 ±	- 30	140	0	10(		3100	2600		
470	35.7	5.8	9.9	1.6	8.6	22(	0	94(	00	351	0	220	0	16(	0	2400	2300	20	_
430	34.5	6.5	6.3	1.2	9.3	12(	C	28(	00	20	0	240	0	4,	S	1400	1700	28	
398	32.5	7.2	4.6	1.9	6.8	16:	5	52(	00	17(	0	110	0	15(	C	2200	3400	300	_
						Янки.	Лойд ((	Cauzid (	et al., 2(	007) RX	Œ								

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

261

Pb, ppm

As, ppm

Zn, ppm

Cu, ppm

Fe, мас. %

Мп, мас. %

Са, мас. %

К, мас. %

 $T, ^{\circ}C$ 

1000

800

80

1000

200

 $\sim$ 

0.4

0.04

450

450

2000 2000

200 200

2 2

0.5

0.05

0.5

0.06

4

450

600

100 100 200

800

1000

200

 $\mathbf{C}$ 

0.5

0.08

 $\mathfrak{c}$ 

450

другими более редкими минералами. Руды также характеризуются широким набором других элементов-примесей, главными из которых являются кадмий, висмут, марганец, мышьяк, сурьма, серебро и золото. Концентрации этих элементов близки в одинаковых минеральных и текстурных разновидностях руд. Основными концентраторами кадмия и марганца является сфалерит; висмут, мышьяк, сурьма и серебро предпочтительней накапливаются в галените, а золото в пирите и халькопирите.

Изучению физико-химических условий рудоотложения древних колчеданно-полиметаллических месторождений и описанию термодинамических моделей формирования их современных аналогов посвящены многие работы (Гричук, 2000; Симонов, Бортников и др., 2002; Тереня и др., 2003; Tivey, 2007; de Ronde, et al., 2011; Бортников и др., 2014). Химический состав и концентрации элементов в рудообразующем флюиде современных геотермальных систем представлены в табл. 2а. Состав растворов и физико-химические условия рудоотложения на колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая также изучались многими исследователями (Гибшер, 1975; Щербань и др., 1980; Гаськов и др., 1988, 1991, 2005). Анализ изучения флюидных включений в минералах руд колчеданно-полиметаллических месторождениях Юбилейное, Корбалихинское и барит-полиметаллического Зареченского месторождения показывает, что температуры рудообразования на этих месторождениях изменялись от 360-270 до 160-100°C, охватывая диапазон температур всего гидротермального процесса, включая формирование разных типов руд и пострудные стадии (табл. 26). Основное рудоотложение для колчеданно-полиметаллических месторождений происходит при температурах 360-250°С, а для барит-полиметаллических 260–150°С. Детальное изучение условий образования этих месторождений (Гаськов и др., 1988, 1991) показало, что основным фактором субмаринного рудоотложения являлось вскипание высокотемпературных растворов при входе в область низких давлений, сопровождаемое резким снижением температуры. Эта особенность рудоотложения проявилась в увеличении содержания солей в гидротермальном растворе (20-30 мас. %) (табл. 26). По составу эти соли представлены, в основном, хлоридами (KCl, NaCl и MgCl<sub>2</sub>). По мере снижения температуры в растворах увеличивается роль хлорида кальция (CaCl<sub>2</sub>), а затем, в заметных количествах, появляются карбонаты калия (К<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). В более низкотемпературных растворах с температурами гомогенизации включений 120-200°С общая концентрация солей не превышает 8.0 мас. %, потому что они не претерпели вскипания и их солевые концентрации сохранились на исходном уровне (до 8.0 мас. %), что в целом отмечается для

многих современных и древних гидротермальных систем (Симонов, Бортников и др., 2002; Тереня и др., 2003). Исследования газовой фазы флюидных включений показало, что в них преобладают газы сернистой группы (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), углекислый газ (CO<sub>2</sub>), в небольших количествах отмечается азот, водород и углеводороды. Изучение флюидных включений в минералах современных гидротермальных полей (Бортников и др., 2014) выявили высокие концентрации элементов в растворах, захваченных флюидными включениями (табл. 2а).

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ИНДИЯ(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ (МЕТОДЫ СОГЛАСОВАНИЯ И ОЦЕНКИ НЕДОСТАЮЩИХ ДАННЫХ)

Отсутствие или неполная информация в литературе по формам переноса In(III) и растворимости твердых фаз индия в водных растворах, особенно, при повышенных температурах и давлениях, делало невозможным компьютерное моделирование условий формирования оловосульфилного и колчеланно-полиметаллического оруденения с повышенной индиеносностью. Наиболее полная сводка экспериментально установленных различными исследователями констант образования гидроксидных, гидроксохлоридных, хлоридных и сульфидных комплексов индия (III) имеется в обзорной работе (Wood, Samson, 2006), где представлены диаграммы распределения химических форм In(III) в зависимости от pH и концентрации хлорид-иона в растворе при температуре 25°C и давлении 1 бар. В этой статье приведены наиболее надежные, на взгляд авторов, литературные данные о константах, взятых из работ (Алтынов, Птицын, 1962; Hasegawa et al., 1980; Tunaboylu, Schwaizenbach, 1970) и результаты экстраполяции на нулевую ионную силу с использованием известного уравнения Дебая-Хюккеля, проведенного Дж. Баес и Р. Месмер (Baes, Mesmer, 1986). Значения константы и параметр уравнения, зависимый от ионной силы, были ими определены через регрессионный анализ данных, используя метод наименьших квадратов. Поведение In ожидается переменной в формах его переноса, в зависимости от условий и состава флюида.

Термодинамические параметры ( $\Delta G_f^0$ ,  $\Delta H_f^0$ ,  $S_f^0$ ,  $V_f^0$ ,  $\omega_{\text{Pr,Tr}} = -1514.4 S_{\text{Pr,Tr}}^0 + \beta_z$ ,) гидроксокомплексов индия (III) (InOH<sup>2+</sup>; In(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (InO<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O); In(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup> (HInO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) и In(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (InO<sub>2</sub><sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O) вместе с коэффициентами для расчета соответствующих характеристик при повышенных температурах и давлениях (Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997) представлены в базе данных программного комплекса "Gem-Selektor-3" (Kulik et al., 2013).

Таблица 2. (а) Химические	COCTABЫ I	мдротерм	альных ра	ICTBODOB C	зовременн	ых систем	Ţ								
Концентрация	их (mqq)	мических	<b>ЭЛЕМЕНТОЕ</b>	з и темпер	атур гомоі	снизации	і в раство	pax, захва	ченных ф	люидными	4 BKJIЮЧ6	имвина	(Бортни	ков и др.,	2014)
T, °C C	a K		Mg	Fe	Mn	Ŭ	r	Zn	$^{\mathrm{Pb}}$	Sn		Au	Ag	R	q
310–372 3–	-5 510	5170 380	0-790 ŝ	330-8300	110-254	0 270-10	0 6 0 0	510	До 200	До 45	0	3-1.2	До 34	0 До	230
Концентрация	эримих ғ	ских элемс	ентов в ру,	дообразун	ошф хишо	идах совр	сменных	к геотерма	ильных си	стемах Рей	йнбоу (1	) и Лост	г Сити (2	() (Tivey, 2)	(200
$T, ^{\circ}C$ $pH$ (25°C)	Cl, mmol	Na, mmol	l Ca, mmol	l K, mmol	Ba, mmol	Fe, µmol	Mn, μmo	l Cu, µmo	lZn, μmo	l Pb, μmol	Ni, µmol	CH <sub>4</sub> , mmo	$H_2S$ 1 mmo	H <sub>2</sub> , I mmol	SO <sub>4</sub> mmol
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	750 548	553– 479–485	67 <30	20		24000 _	2250 	140	160 -	- 13	ς	0.13-2 1-2	2 1 <0.06	4 <1-15	0 4.1
Примечание. (1),	<u>(2)</u> – reoτε	зрмальные	системы						-				_		
X	имическі	ие составь	и гидротер	мальных	растворов	современ	ных остр	роводужн	ых прояв.	тений Тих	ого океа	на (Гри	чук, 200	()	
$T, ^{\circ}C$ $pH$ (25°C)	Cl, mmol	Na, mmol	l Ca, mmo	l K, mmol	Ba, mmol	Fe, µmol	Mn, μmo	l Cu, μmo	lZn, μmo	l Pb, μmol	Ni, µmol	CH <sub>4</sub> , µmol	, H <sub>2</sub> S, I mmo	CO <sub>2</sub> , 1 mmol	SO <sub>4</sub> , mmol
320 4.72 100 5.42 30 5.3–5.5	528 509 524	464	11.2	12.3		- - 1.01	- - 0.0211	1 1 1	1 1 1	1 1 1	111	1 1 1	12.27 9.25 -	7 192 7 90 300	$\begin{array}{c} 0\\ 16.4\\ 27.0 \end{array}$
			X	имически	й состав ф	люида Бр	разе калы	цера (de R	tonde et al	., 2011)					
T, °C pH	Cl, mmol	Na, mmol	Ca, mmol	K, mmol	Ba, <sub>I</sub> μmol	ੌe, mmol	Mn, mmol	Cu µmol	Zn, µmol ļ	Sr, Rl 1mol µm	b, h Iol m	Ag, mol	$H_2S$ , $\mu$ mol	CO <sub>2</sub> , mmol	SO <sub>4</sub> , mmol
302-294         2.8-3.8           67-68         5.1-5.9           60         2.3-3.2	502—737 539—544 540—547	370–528 3 432–460 439–451	$\begin{array}{c c} 3.7 - 44.5 \\ 7.9 - 10.4 \\ 9.7 - 10.4 \\ 1 \end{array}$	8.8–73.0 1.0–16.9 3.6–14.8	$\begin{array}{c} 2.5 - 148.3 \\ 0.18 - 0.25 \\ - \end{array} 0$	$\begin{array}{c} 4.2-7.1 \\ 0.04 \\ 0.03-0.04 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.5{-}0.8\\ 0.01{-}0.30\\ 0.08{-}0.14\end{array}$	4.2–7.57. 0.06 0. 0.047 6.	$\begin{array}{c c} \hline & & & & & & \\ \hline & & & & & & \\ \hline & & & &$	3–186 97–1 57 1.9– 5–66 3.4–	122 2.0 5.2 46.7 5.2 51.7	)6.8 '-52.4 - 50.5 7	$   \frac{1.4-5.8}{0.015}   \frac{1.4-5.8}{0.015} $	17.3–42.8 –	$\frac{0-5.2}{24.9}$
(б) Температура	гомогени	изации и с	остав флк	лидных вк	слючений	колчедани	иигоп-он	леталличе	ских мест	орождени	и северс	-западн	ной части	и Рудного	Алтая
				Мин	-пап-	Температ	ypa	Конц. с	олей	0	остав га	зовой ф	разы (обт	ьем %)	
Месторождени	1e1	Гип руды,	породы	XO3	аин <sub>пс</sub>	могениза °C	щии, в экг	нидротери зивал. NaC	м. p-pe, Cl, мас. %	$SO_2$ , $H_2S$	$CO_2$	CO	H <sub>2</sub> N	2+ редкие	ra3bI
Юбилейное	Рудоі	носный		Kbapu	ſ	160-26	0	7.9–12	2.5	Ι	Ι			Ι	
	псоид Колч	итовый по еданно-	фиф	Квари Кварц		120 - 160 270 - 310	0 0	3.4-5 2.9-5	5.5	37-40	35	5	10	15	
	поли Бариз	металличе т-	ский	Сфалс Кварц	рит	110-14(160-20)	00	4.7-8	0.	35-45	24-35	3-7	9–12	11	
	ИГОП	металличе	ский	Kap6o	нат	100-15	0	1.4-4	0.	00	20		ç	÷	
короалихинско	е Колч	еданно- метаппиче	ский	Квари Сфате	[ тит	300-2/1	0	20-3	0	59	C£	I	17	14 1	
Зареченское	Бари			KBapu	l md	260-20	0	16-1	7	36	35.1	~	6	10.6	
	игоп	металличе	ский	Сфале	тис										

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

263

Там же имеются термодинамические характеристики, но только для одного хлорокомплекса индия (InCl<sup>2+</sup>), полученные Д. Сверженски с соавторами (Sverjensky et al., 1997) на основе термодинамических данных (Turner et al., 1981). Нами было отмечено, что значение  $\lg\beta_1 = 3.26$  констан-

ты образования химической формы  $(InCl_{ag}^{2+})$  при температуре 25°С и давлении 1 бар отличается от величины  $lg\beta_1 = 2.75$ , рекомендованной Дж. Баес и Р. Месмер (Baes, Mesmer, 1986). К. Тунабоулу и Шварценбах (Tunaboylu, Schwarzenbach, 1970) определили константы образования для In(HS)<sup>2+</sup>

и In(HS)<sup>+</sup> комплексов индия(III) при 25°С в 1 М растворе NaClO<sub>4</sub>, замеряя растворимость In<sub>2</sub>S<sub>3(тв)</sub> с помошью методов спектрофотометрической и атомной абсорбционной спектроскопии. Термодинамические параметры ( $\Delta G_{
m f}^0, \Delta H_f^0, S_f^0, C_p^0$  и коэффициенты (a, b, c)) этого сульфида индия, полученные данными авторами и дополненные из справочника (Наумов и др., 1971) были введены впоследствии, как твердая фаза, в базу данных компьютерной программы "Gem-Selektor-3". С. Вуд и И. Самсон (Wood, Samson 2006) предположили, что гидроксокомплексы индия(III)  $(InOH^{2+}, InO^{+}, HInO_{2}, InO_{2}^{-})$  и, возможно, гидроксохлоридный комплекс (InOHCl<sup>+</sup>) будут доминирующими только в близнейтральной низко хлоридной среде. Хлоридные формы индия(III)  $(InCl_{aq}^{2+}, InCl_{2 aq}^{+} и InCl_{3 aq}^{0})$  будут преобладающими в переносе индия кислыми (pH ≅ 3-4) высоко хлоридными гидротермальными растворами, а сульфидные формы  $(In(HS)_{aq}^{2+} \text{ и } In(HS)_{2 aq}^{+})$  в данных условиях будут незначимы.

Мы провели свой детальный анализ имеющейся информации о константах образования хлорокомплексов ( $InCl_{aq}^{2+}$ ,  $InCl_{2aq}^{+}$  и  $InCl_{3aq}^{0}$ ) и гидроксохлоридного (InOHCl<sup>+</sup><sub>aq</sub>) комплекса In(III), опираясь на опыт проведения ранее такого сравнительного анализа для констант образования хлоридных комплексов ртути(II) (Белеванцев и др., 1982). Нами были выбраны из расширенного списка литературных экспериментальных данных о константах устойчивости хлорокомплексов индия(III), приведенного в статье (Wood, Samson, 2006), только результаты исследований образования хлоридных комплексов индия(III) в растворах при низких ионных силах ( $I \le 1$ ), чтобы уменьшить их влияние на константы образования хлорокомплексов. В таблице (3) приведены величины констант образования и результаты их экстраполяции на нулевую ионную силу при температуре  $25^{\circ}$ С по уравнению Дэвис (Davies, 1962):

$$\lg K_{\rm I} = \lg K_0 + \Delta Z^2 A_{25} \left( \left( I^{1/2} / 1 + I^{1/2} \right) - 0.3I \right), \quad (1)$$

где  $K_I$  – константа равновесия при ионной силе I,  $K_0$  – константа при нулевой ионной силе,  $\Delta Z^2$  – изменение квадратов зарядов для реакции, A – коэффициент уравнения Дебая–Хюккеля.

Можно видеть, что после приведения к одинаковым условиям заметны различия в величинах констант для трех ступеней образования хлорокомплексов In(III). Усредненные оценки полных констант равновесия ( $\beta$ i) для трех ступеней комплексообразования с рассчитанными погрешностями (среднее квадратичное отклонение) представлены в табл. 3. Среднее значение константы образования для первой ступени ближе к значению константы, полученной Д. Сверженски с соавторами (Sverjensky et al., 1997), чем константе, рекомендованной Дж. Баес и Р. Месмер (Baes, Mesmer, 1986). Поэтому нами была принята константа, полученная первыми авторами, для дальнейшего использования ее в компьютерных термодинамических расчетах. Программный комплекс "Gem-Selektor-3" сопряжен с электронными базами стандартных термодинамических параметров ( $\Delta G_{f}^{0}$ ,  $\Delta H_{f}^{0}, S_{f}^{0}, C_{pf}^{0}$ ) растворимых химических форм и тверлых фаз для использования в моделировании процессов рудообразования, поэтому нами были проведены расчеты свободной энергии Гиббса, используя фундаментальное соотношение:

$$\Delta G^0 = -2.3RT \lg K_0, \tag{2}$$

которое дает возможность определить стандартные значения изменения свободных энергий реакций образования хлорокомплексов, InCl<sup>2+</sup>,  $InCl_{2}^{+}$ ,  $InCl_{3}^{0}$ . Комбинируя эти величины с данными  $\Delta G_f^0$  для  $\ln_{aq}^{3+}$ ,  $Cl_{aq}^-$  (Shock et al., 1997), находим  $\Delta G_f^0$  данных комплексов. Результаты расчетов приведены в таблице 4. Поскольку прямые экспериментальные определения констант устойчивости комплексов со смешанными лигандами в гидротермальных условиях весьма сложны и трудоемки, необходимо сочетать их с расчетными термодинамическими методами. В основу теоретического подхода к проблеме могут быть положены закономерности комплексообразования, изложенные в работах (Белеванцев и др., 1977; Колонин, 1978), когда константа образования комплекса InClOH<sup>+</sup> вычислена на основе отобранных нами данных из базы данных пакета "Gem-Selektor-3" для однород-

ного гидроксокомплекса In(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> и средней величиной константы образования для однородного

хлорокомплекса InCl<sup>+</sup> (табл. 3) при условии равенства лиганд-эффекта нулю, т.е. с учетом только статистического фактора. Находим:

$$lg \beta_{InCIOH^{+}} = 1/2 lg \beta_{InCl_{2}^{+}} + 1/2 lg \beta_{In(OH)_{2}^{+}} + lg 2!/1!! = 12.73.$$
(3)

U
5°
7
20
И
dн
ах
do
Ĩ
ac
хb
ΤΡΓ
Ę
BC
) в
E
я(]
ЦИ
1H,
B I
S
eк
Ξ
MC
X
ЫХ
Ħ
тис
lol
X
ΒИ
ан
OB
<b>a</b> 3
бp
0 1
£
ar
Ð
0
ē
IBI
IHI
δpέ
jo O
5
÷.
a
ШИП
5
T <sub>a</sub>

					Ŭ	<i>I,</i> л ионная сі	а∕л ала, среда)				
у равнения реакции	0.691 (HClO <sub>4</sub> )	$I \rightarrow 0$	0.7 (HClO <sub>4</sub> )	$I \rightarrow 0$	0.5 (HClO <sub>4</sub> )	$I \rightarrow 0$	1.0 (NaClO4)	I→0v	$I \rightarrow 0$	$I \to 0$	$I \rightarrow 0$
$In^{3+} + Cl^{-} = InCl^{2+} (lg\beta_l)$	2.36	3.11	2.36	3.11	2.47	3.27	2.19	2.80	$3.07\pm0.17$	3.26	$2.75 \pm 0.1$
$In^{3+} + 2CI^{-} = InCI_2^+(ig\beta_2)$	3.63	4.87	3.57	4.82	3.11	4.45	3.54	4.56	$4.68\pm0.18$	I	$4.37 \pm 0.3$
$In^{3+} + 3CI^{-} = InCl_{3}^{0}(1g\beta_{3})$	3.95	5.45	3.78	5.27	3.94	5.55	I	I	$5.42 \pm 0.12$	I	$5.00 \pm 0.3$
$In^{3+} + CI^{-} + OH^{-} =$ = InClOH <sup>+</sup> (lg \bbb{l}_{1,1,1})	I	I	I	I	I	l	I	I	12.73	I	I
Источники	Carleson, (195	Irving 4)	EyceB, K (195	(анаев 9)	BaBpa, Pyi (1964	тенко, ()	Sund (195	en, 4)	Используемые нами в расчетах средние вели- чины констант	Sverjensky et al., (1997)	Bacs, Mesmer, (1986)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

265

уравнения	ω × 10 <sup>-5</sup> , cal/mol	1.6444	0.7932	-0.3616	0.7314
эщью НКF	$c_2 \times 10^{-4}$ , cal K/ mol	-2.7149	0.8039	2.1687	-8.5255
ниях с поме	cal/mol K	22.2354	24.4492	18.2000	-3.9819
рах и давле	$a_4 \times 10^{-4}$ , cal K/mol	-2.3924	-2.7317	-2.9374	-2.8347
іх температуј	a <sub>3</sub> , cal K/ mol bar	9.4185	6.0285	-3.8917	4.9589
овышенны	$a_2 \times 10^{-2}$ , cal/mol	-9.3513	-1.1056	3.8312	1.3455
асчета при г	$a_1 \times 10,$ cal/mol bar	-0.6441	2.7176	4.7552	3.7380
ые для ра	$V_f^0,$ $\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}$ $(\mathrm{J}/\mathrm{bar})$	-21.67 (-2.167)	4.97 (0.497)	22.76 (2.276)	12.58 (1.258)
необходим	$G_{p,f}^{0},$ cal/mol K (J/mol K)	1. <i>57</i> (6.569)	18.9 (79.078)	25.6 (107.110)	-26.9 (-112.550)
фициенты, n., 1988)	$S_{f}^{0}$ , cal/mol K (J/mol K)	—38.8 (—162.339)	-15.7 (-65.689)	23.9 (99.998)	-11.9 (-49.790)
бар и коэф ger, Helgeso	$\Delta H_f^0,$ cal/mol (1/mol)		-105206 (-440182)	-138693 (-580292)	-125272 (-524138)
цавлении 1 1., 1981; Тап	$\Delta G_{f,}^{0}$ , cal/mol (J/mol)	-59226 (-247802)	-92521 (-387108)	-125206 (-523862)	-109681 (-458905)
туре 25°С и д (Helgeson et a	Химические формы	InCl <sup>2+</sup>	InCl <sup>+</sup> <sub>2aq</sub>	InCl <sup>0</sup> aq	InClOH <sup>+</sup>

ГЕОХИМИЯ

том 65

Nº 3

2020

266

Таблица 4. Стандартные термодинамические парциальные моляльные параметры хлоридных и гидроксохлоридного комплексов In(III) при темпера-

ГАСЬКОВ, ГУЩИНА

**Таблица 5.** Рассчитанные значения изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии (с погрешностями) реакций образования хлоридных комплексов индия (III) в водном растворе (I = 2 M) при 25°C и 1бар. В качестве среды взят NaClO<sub>4</sub> (Ryhl, 1969).

Реакции образования	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , кал/моль К
$In^{3+} + Cl^{-} = InCl^{2+} (K_1 = \beta_1)$	-2.86 (4)	1.23 (4)	13.7 (3)
$InCl^{2+} + Cl^{-} = InCl_{2}^{+}(K_{2})$	-2.05 (4)	0.78 (8)	9.5 (4)
$\mathrm{InCl}_{2}^{+} + \mathrm{Cl}^{-} = \mathrm{InCl}_{3}^{0}(K_{3})$	0.33 (10)	8 (2)	26 (4)

Основываясь на экспериментальных данных, которые получены при температуре 25°С в водном растворе перхлората натрия с ионной силой 3 М Д. Ферри (Ferri, 1972a, б), нами была оценена константа образования гидроксохлоридного ком-

плекса In(III) при  $I \rightarrow 0$  (lg $\beta_{InClOH^+} = 12.95$ ).

Величину  $\Delta G_f^0$  для этого смешанного (InClOH<sup>+</sup>) комплекса находим, используя значения  $\Delta G_f^0$  для In<sup>3+</sup><sub>aq</sub>, Cl<sup>-</sup><sub>aq</sub> и OH<sup>-</sup> (Shock et al., 1997), а  $\Delta H_f^0$  рассчитываем как полусумму энтальпий образования гидроксидного (In(OH)<sup>+</sup><sub>2</sub>) и хлоридного (InCl<sup>+</sup><sub>2</sub>) комплексов индия(III), схема расчета предложена в работе (Белеванцев и др., (1982). Значение  $\Delta G_f^0$  и полученная путем полуэмпирической оценки  $\Delta H_f^0$  смешанного комплекса равная — 125272 кал/моль были помещены в табл. 4. Энтропия ( $\Delta S_f^0 = 40.1$  кал/моль К) реакции образования комплекса InClOH<sup>+</sup><sub>2</sub> была определена из термодинамического соотношения:

$$T\Delta S^0 = \Delta H^0 - \Delta G^0 \tag{4}$$

и, используя эту величину со значениями  $S_f^0$  для  $In_{aq}^{3+}$ ,  $Cl_{aq}^-$  и OH<sup>-</sup> (Shock et al., 1997), находим ( $S_f^0 = -11.9$  кал/моль K) данного комплекса (табл. 4).

В таблице 5 представлена имеющаяся информация величин изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ), энтальпии ( $\Delta H^0$ ), энтропии ( $\Delta S^0$ ) реакций ( $K_1, K_2, K_3$ ) образования хлорокомплексов In(III), которые получены при температуре 25°С в водном растворе перхлората натрия с ионной силой 2 М прямым калориметрическим определением тепла при образовании трех хлоридных комплексов (Ryhl, 1969). Согласно П. Гердин, И. Джонсон (Gerding, Jonsson, 1968) и А. Мокееву с соавторами (Мокеев и др., 1979), термодинамические параметры ( $\Delta H_f^0, \Delta S_f^0$ ) не меняются очень резко с изменением ионной силы в этой области. Во всяком случаи нужно иметь в виду, что неопределенность в величине энтальпии вплоть до  $\pm 6$  ккал/моль для  $T_2 - T_1 = \pm 10$  К при комнатной температуре приводит к неопределенности по-

правки константы всего до ±0.15 лог. ед. (Белеванцев и др., 1982). Автором (Ryhl, 1969), приведенной экспериментальной работы, было принято, что для реакций образования трех хлоридных комплексов In(III) будут более стабильными значения энтропии ( $\Delta S^0$ ) данных реакций. Важно отметить, что используя величины  $\Delta S^0$  реакций образования ( $K_1 = \beta_1, K_2, K_3$ ) (табл. 5) хлорокомплексов In(III) с данными  $S_f^0$  для  $\ln_{aq}^{3+}$ ,  $Cl_{aq}^-$  находим значения энтропий трех хлоридных форм индия(III). Для комплекса  $\ln Cl_{aq}^{2+}$  рассчитанная энтропия оказалась ( $S_f^0 = -35.7$  кал/моль K). Величины теплоемкости ( $\Delta C_p^0$ ) образования хлорокомплексов и смешанного гидроксохлоридного комплекса In(III) были получены по известному корреляционному уравнению (Ходаковский, 1975):

$$\Delta C_{p298.15}^{0} = \Delta A - \Delta (DZ) - 2/3\Delta S_{298.15}^{0}, \qquad (5)$$

где Z – абсолютное значение величины заряда, а коэффициенты A и D определены на обширной эмпирической базе и табулированы. Тогда на основе  $C_{pf}^0$  для  $\operatorname{In}_{\operatorname{aq}}^{3+}$ ,  $\operatorname{Cl}_{\operatorname{aq}}^-$  и  $\operatorname{OH}_{\operatorname{aq}}^-$  находим значения парциальных теплоемкостей трех хлоридных и гидроксохлоридного комплексов индия(III). Для химической формы InCl<sup>2+</sup> рассчитана парциальная теплоемкость ( $C_p^0 = -0.74$  кал/моль K). В работе Д. Сверженски с соавторами (Sverjensky et al., 1997) и в термодинамической базе данных программного пакета "Gem-Selektor-3" для хлоридного комплекса  $InCl_{aq}^{2+}$  величина стандартной энтропии ( $S_f^0 = -38.8$  кал/моль K), а стандартной парциальной теплоемкости ( $C_{pf}^0 = 1.57$  кал/моль K). Результаты значений  $S_{f}^{0}$  и  $C_{pf}^{0}$  трех хлоридных и гидроксохлоридного комплексов индия(III) приведены в таблице 4, где имеются так же значения  $\Delta C_f^0$  этих химических форм. Можно видеть, что полученные величины энтропии и парциальной теплоемкости для химической формы  $InCl_{aq}^{2+}$  на основе экспериментальной работы (Ryhl, 1969), достаточно близки к стандартным значениям  $S_{f}^{0}$  и  $C_{pf}^{0}$ 

(различия не выходят за пределы 20 кал/моль К) (Белеванцев и др. 1982), приведенным в термодинамической базе данных программного пакета "Gem-Selektor-3". Находим (табл. 4) стандартные парциальные моляльные объемы и коэффициенты Борна (ω) для хлоридных комплексов индия(III), используя корреляцию их со стандартным парциальным моляльным объемом катиона металла и стандартными парциальными моляльными энтропиями при 25°С и 1 бар, соответственно (Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997). Эти авторы для расчета, в первом приближении, станлартных парциальных моляльных объемов хлоридных форм металлов предложили уравнение:

$$\Delta V_{r,y}^0 = 0.11419 V_{M^{z+}}^0 + 8.9432, \tag{6}$$

но при использовании их в термодинамической базе компьютерного пакета "Gem-Selektor-3" они могут быть уточнены. Рассчитанные стандартные парциальные моляльные объемы хлоридных комплексов In(III):  $V_{InCl^{2+}}^0 = 4.97$ ;  $V_{InCl^3}^0 = 22.76$  и  $V_{InClOH^+}^0 = 12.58 \text{ см}^3$ /моль представлены в таблице 4. Оценочные значения ( $V^0$ ), по мнению авторов, ведут к незначительной неопределенности константы образования ( $S_i$ ) данных комплексов по сравнению с энтропией ( $S^0$ ) и теплоемкостью ( $C_p^0$ ). Поскольку  $\omega$  (коэффициент Борна) является линейной функцией энтропии ( $S^0$ ), то можно использовать для определения  $\omega$  уравнение:

$$\omega_{\rm Pr,Tr} = -1514.4 \ S_{\rm Pr,Tr}^0 + \beta_z, \tag{7}$$

где  $\beta_z(\times 10^{-5}) = 0.5512$ ; 1.0586; 1.5795 (заряд ионов z = 1, 2, 3), а – нейтральных  $\beta = 34.00$  кал/моль. Используя для расчета приведенные данные, мы получили  $\omega_{\text{InCl}^{2+}}(\times 10^{-5}) = 0.7932$ ;  $\omega_{\text{InCl}_3}(\times 10^{-5}) = -0.3616$ ;  $\omega_{\text{InClOH}^+}(\times 10^{-5}) = 0.7314$  кал/моль. Зная величины  $C_p^0$ ,  $V^0$  и  $\omega$  для каждого хлоридного комплекса In(III), по регрессионным уравнениям, приведенным в статье (Sverjensky et al., 1997) можно рассчитать коэффициенты  $(a_1, a_2, a_3, a_4, c_1, c_2)$ :

$$a_{\rm l} = (0.01384) \left( V_{\rm Pr,Tr}^0 + (41.84) \omega_{\rm Pr,Tr} Q_{\rm Pr,Tr} \right) + + 0.1765, \tag{8}$$

$$a_{2} = (33.423) \left( V_{Pr,Tr}^{0} + (41.84) \omega_{Pr,Tr} Q_{Pr,Tr} \right) - -347.23,$$
(9)

$$a_{3} = -(0.1435) \left( V_{Pr,Tr}^{0} + (41.84) \omega_{Pr,Tr} Q_{Pr,Tr} \right) + + 7.0274,$$
(10)

$$a_{4} = -(138.17) \left( V_{\text{Pr,Tr}}^{0} + (41.84) \omega_{\text{Pr,Tr}} Q_{\text{Pr,Tr}} \right) - (11) - 26355,$$

$$c_{\rm l} = (0.6087) C_{\rm Pr,Tr}^0 + \omega_{\rm Pr,Tr} T_{\rm Pr,Tr} X_{\rm Pr,Tr} + 5.85, \quad (12)$$

$$c_2 = (2037)C_{\rm Pr,Tr}^0 - 30460, \tag{13}$$

где  $Q_{\rm Pr,Tr} = 5.903 \times 10^{-7}$  (бар<sup>-1</sup>),  $X_{\rm Pr,Tr} = -3.09 \times 10^{-7}$  (K<sup>-2</sup>).

Представленные в таблице статьи (Sverjensky et al., 1997) коэффициенты для хлоридной формы InCl<sup>2+</sup> рассчитаны по уравнениям (8)–(13), это дает нам основание и позволяет ожидать, что оценки коэффициентов ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ) для других хлоридных форм In(III) (табл. 4) являются удовлетворительным приближением и могут быть вставлены в базу данных пакета "Gem-Selektor-3" и использованы для дальнейших расчетов при повышенных температурах и давлениях.

Таким образом, на основе детального анализа имеющейся в литературе экспериментальной информации и используя фундаментальные термодинамические соотношения нами были получены: 1) усредненные значения полных констант ( $\beta_i$ ) с рассчитанными погрешностями (среднее квадратичное отклонение) для трех ступеней образова-

ния хлоридных ( $InCl^{2+}$ ,  $InCl^{+}_{2}$ ,  $InCl_{3}$ ) и смешанного гидроксохлоридного ( $InClOH^{+}$ ) комплексов индия(III) в водном растворе при температуре 25°С и давлении 1 бар при нулевой ионной силе, 2) термодинамические стандартные парциальные моляльные параметры данных комплексов и коэффициенты, необходимые для расчета данных характеристик при повышенных температурах и давлениях с помощью HKF (Helgeson et al., 1981; Тапger, Helgeson, 1988) уравнения. Это дает возможность проведения в дальнейшем компьютерного термодинамического моделирования физико-химических условий концентрированного отложения индия в рудах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИНДИЕНОСНЫХ ОЛОВОРУДНЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Полученные результаты по характеристике минерального состава руд и флюидных включений в минералах индиеносных оловорудных и колчеданно-полиметаллических месторождений, а также теоретическая оценка недостающих термо-

динамических параметров для хлоридных (InCl<sub>2</sub><sup>+</sup>,

 $InCl_{3}^{0}$ ) и гидроксохлоридного (InClOH<sup>+</sup>) комплексов индия (III) стали основой проведения компьютерного моделирования условий отложения индия в рудах в рамках сложной геохимической системы In-Fe-Cu-As-Pb-Zn-Sn-Mn-H<sub>2</sub>O-Cl-H<sub>2</sub>S.

#### Моделирование формирования кварц-касситеритовых и Sn-сульфидных руд

Как показали результаты изучения руд месторождений, состав рудоносного гидротермального раствора по данным флюидных включений характеризовался невысоким содержанием солей (1–10 мас. %) (табл. 1), а содержание индия в валовом составе руд составляли (0.5–45 ppm) (табл. 6). Поэтому для термодинамического моделирования (пакет "Gem-Selektor-3") образования кварцкасситеритовых руд был выбран модельный раствор I, отвечающий этим параметрам (табл. 6). В таком гидротермальном растворе доминирующей формой переноса индия являются гидроксоком-

плексы,  $InO_2H$  и  $InO_2^-$ . По мере охлаждения с шагом  $T = 50^{\circ}$ С исходного восстановленного (Eh = = -0.42 В) низко хлоридного (1.02 m) сульфидного (0.001 m), близ нейтрального (pH 5.3) раствора (рис. 1а, 1б) происходило последовательное изменение его состава, что вызывало осаждение индия (при снижении концентрации гидроксокомплексов) совместно с касситеритом в интервале температур от 400 до 200°С при давлении 600 бар. Индий в виде примеси, преимущественно, входит в состав касситерита, который является главным его минералом-носителем, но с несовершенным (ограниченным) гетеровалентным изоморфизмом. Результаты расчета показывают, что концентрации гидроксокомплексов индия в гидротермальном растворе такого состава невысокие, поэтому касситерит, который кристаллизуется из этого раствора, и в целом кварц-касситеритовые руды отличаются низкими содержаниями примеси инлия.

В отличие от кварц-касситеритового типа состав гидротермального раствора, из которого формировались оловосульфидные руды, отвечает высоким содержаниям солей (50-21.5 мас. %) (табл. 1), а в составе оловосульфидных руд резко преобладают сульфиды – сфалерит с совершенным (неограниченным) гетеровалентным изоморфизмом, халькопирит, пирротин, арсенопирит, пирит с ограниченным гетеровалентным изоморфизмом, а касситерит и станнин являются второстепенными минералами. Нередко в составе оловосульфидных руд присутствует сульфид марганца – алабандин. Индий в значительном количестве входит в состав сфалерита (до 15000 ppm) и халькопирита (до 1000 ррт). Содержание индия в алабандине невысокое и составляет (14-20 ppm). Иногда отмечаются собственно индиевые минералы – индит, рокезит, лафоретит и другие сульфидсодержащие минералы.

Для термодинамического моделирования формирования оловосульфидного оруденения, по данным изучения флюидных включений кварца (табл. 1), был выбран кислый (pH 4.3), высоко хлоридный (6.6 m) сульфидный (0.5 m), восста-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 3 2020

Таблица 6. Исходные концентрации (моль/кг H<sub>2</sub>O) компонентов в модельных растворах (для оловорудных месторождений)

	Концентрация	при 400°С
Компоненты	раствор І	раствор II
	pH 5.3	pH 4.3
HS <sup>-</sup>	0.001	0.5
$SO_{4}^{2-}$	$1.00 \times 10^{-5}$	0.001
$H_2AsO_3^-$	$1.00 \times 10^{-6}$	0.01
$Ag^+$	_	0.0002
Ca <sup>2+</sup>	_	2.00
Cu <sup>+</sup>	$1.00 \times 10^{-5}$	0.1
Fe <sup>2+</sup>	0.001	0.1
In <sup>3+</sup>	$4.00 \times 10^{-5}$	0.002
$K^+$	0.02	0.2
Na <sup>+</sup>	1.00	1.00
Pb <sup>2+</sup>	$1.00 \times 10^{-6}$	0.01
SiO <sub>2 aq</sub>	0.1	0.1
$Sn^{2+}$	0.01	0.002
$Zn^{2+}$	$1.00 \times 10^{-5}$	0.1
Mn <sup>2+</sup>	_	0.45
HCO <sub>3</sub>	_	0.02
Cl-	1.02	6.6
CO <sub>2ra3</sub>	0.001	0.01
HCO <sub>3</sub>	_	0.02
CH <sub>4ra3</sub>	0.001	0.001
N <sub>2ra3</sub>	0.001	0.001
Eh, в	-0.42	-0.22

новленный (Eh = -0.22 B) раствор II (табл. 6). В таком кислом гидротермальном растворе доминирующей формой переноса индия является InCl<sub>зад</sub>, концентрация которого достигала 0.002m, и резко превышала его содержание относительно близ нейтрального раствора, из которого формировались кварц-касситеритовые руды. По мере понижения с шагом 50°С температуры, при изобарическом охлаждении (600 бар), этого раствора основная масса индия отлагалась в температурном интервале от 400 до 250°С одновременно и совместно с сульфидными минералами (сфалерит, халькопирит, пирит, алабандин), с изоморфным вхождением в их кристаллические решетки. и кварцем, (рис. 1г), что отвечает кристаллизации твердых фаз из одной порции раствора. Индий содержащие сульфиды и собственные минералы индия отлагались за счет снижения концентра-



**Рис. 1.** Результат термодинамического моделирования по программам "Gem Selektor-3" и "Chiller" процессов изобарического охлаждения: (а) близ нейтрального низко хлоридно-сульфидного раствора (I), (в) кислого высоко хлоридного раствора (II) и концентрации химических форм переноса индия и основных рудных элементов; (б), (г) – отложение минеральных фаз оловорудных месторождений.

ции его хлоридного комплекса  $(InCl_3^0)$  в гидротермальном растворе (рис. 1в).

Таким образом, результаты термодинамического моделировании процесса образования повышенных концентраций индия в оловорудных месторождениях показывают, что более высокие содержания индия в оловосульфидных рудах по сравнению с кварц-касситеритовыми связаны с их формированием из кислого (pH 4.3) высоко хлоридного (6.6 m), раствора, в котором концентрация In в виде хлоридного комплекса (InCl<sub>3</sub>) могла достигать 0.002 m. Кварц-касситеритовые руды, напротив, формировались из близнейтрального (pH 5.3), низко хлоридного (1.02 m) раствора, в котором In находился в виде гидроксокомплексов InO<sub>2</sub><sup>-</sup> и InO<sub>2</sub>H и имел низкие концентрации (около 0.00004 m), что и определило его низкие содержания в этих рудах. О преобладающей форме переноса индия в виде хлоридов отмечают также и другие авторы (Чураков и др., 2000), изучавшие поведение индия в фумарольных образованиях вулкана Кудрявый.

#### Моделирование формирования колчеданнополиметаллических и барит-полиметаллических руд с повышенным содержанием In

Для компьютерного моделирования (пакет "Gem-Selektor-3") формирования индиеносных полиметаллических руд были выбраны разные модельные растворы (табл. 7) с учетом данных изучения состава растворов в современных колчеданно-полиметаллических рудообразующих системах

	Концентрация при 350°С	Концентрация при 400°С	Концентрация при 250°С
Компоненты	раствор І	раствор II	раствор III
	рН 6.0	рН 6.1	pH 5.8
HS <sup>-</sup>	0.02	0.02	0.01
$SO_{4}^{2-}$	$3 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$
$Ag^+$	$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
Au <sup>+</sup>	$2 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-5}$
Al <sup>3+</sup>	$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
Ba <sup>2+</sup>	0.002	_	0.02
Ca <sup>2+</sup>	0.1	0.1	0.1
Cu <sup>+</sup>	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$
Fe <sup>2+</sup>	0.002	0.002	0.002
In <sup>3+</sup>	$7 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
K <sup>+</sup>	0.06	0.06	0.06
Na <sup>+</sup>	1.0	4.2	2.6
$Mg^{2+}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Pb <sup>2+</sup>	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$
Ni <sup>2+</sup>	$1 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$
SiO <sub>2aq</sub>	0.01	0.01	0.01
$Zn^{2+}$	$8 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$
Mn <sup>2+</sup>	0.003	0.003	0.003
Sb <sub>общ</sub>	$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$
HTe <sup>-</sup>	_	_	$1 \times 10^{-6}$
HCO <sub>3</sub>	0.01	0.001	0.001
Cl-	1.3	4.3	2.9
CO <sub>2ra3</sub>	0.001	0.001	0.001
$H_2S_{ras}$	0.001	0.001	0.001
SO <sub>2ra3</sub>	0.001	0.001	0.001
CH <sub>4ra3</sub>	0.0001	0.0001	0.0001
H <sub>2ra3</sub>	0.0001	0.0001	0.0001
Eh, в	-0.50	-0.49	-0.34

Таблица 7. Исходные концентрации (моль/кг H<sub>2</sub>O) компонентов в модельных растворах (для полиметаллических месторождений)

и во флюидных включениях древних колчеданных месторождений (табл. 2а, 2б). Для колчеданно-полиметаллических месторождений с исходными температурами формирования  $360-300^{\circ}$ С были взяты следующие исходные растворы: для Юбилейного месторождения раствор I – близ нейтральный (pH 6.0), восстановленный (Eh = -0.5 B) низко хлоридный (1.3 m) сульфидный (0.02 m); для Корбалихинского месторождения раствор II – близ нейтральный (pH 6.1), восстановленный (Eh = -0.49 B) хлоридный (4.3 m), а для Зареченского барит-полиметаллического месторождения с

температурами формирования  $250-200^{\circ}$ С был выбран раствор III — близ нейтральный (pH 5.8) восстановленный (Eh = -0.34 B) хлоридно (2.9 m) сульфидный (0.01 m) и с концентрациями In<sup>3+</sup>, соответствующими средним содержаниям индия в валовом составе руд данных месторождений (табл. 7). При охлаждении с шагом 50°С при изобарическом охлаждении (450 бар) раствора I от 350 до 250°С было установлено небольшое снижение pH раствора до 5.5 и уменьшение в нем концентрации InO<sub>2</sub><sup>-</sup> и InO<sub>2</sub>H (рис. 2а), что происходит одновременно с выпадением рудных мине-

## ГАСЬКОВ, ГУЩИНА



**Рис. 2.** Результат термодинамического моделирования по программам "Gem Selektor-3" и "Chiller" процессов изобарического охлаждения: (а) близ нейтрального низко хлоридно-сульфидного раствора (I), (в), (д) близ нейтральных хлоридных растворов (II), (III) и концентрации химических форм переноса индия и основных рудных элементов; (б), (г), (е) – отложение минеральных фаз колчеданно-полиметаллических месторождений.

ралов (пирит, халькопирит, сфалерит) (рис. 26), которые и являются его концентраторами (Гаськов и др., 2017). Из раствора II концентрации гидроксокомплексов In(III) интенсивно понижаются в интервале температур от 400 до 350°С (при P = 500 бар) (рис. 2в) вместе со сфалеритом и кварцем (рис. 2г). Из данных растворов также осаждаются золото (за счет разложения комплек-

са Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup>), а при дальнейшем их охлаждении – аргентит, за счет комплексов серебра, AgCl<sub>4</sub><sup>3-</sup> и Ag(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup>, галенит (рис. 26, 2г), кальцит (рис. 26),

тетраэдрит, теннантит и барит, который отлагается с понижением восстановительной обстановки в растворе (рис. 2б). Из раствора III, отличающегося от предыдущих более низкой температурой и менее восстановительными условиями, при понижении температуры сразу же отлагается барит (BaSO<sub>4</sub>), затем пирит, халькопирит, сфалерит (рис. 2е) и индий (за счет разложения комплексов

 $InO_{2}^{-}$ ,  $InO_{2}H$ ), который изоморфно входит в кристаллические решетки данных сульфидов (рис. 2д). Изменение температуры (при *P* = 350 бар) также приводит к осаждению золота и гессита (Ag<sub>2</sub>Te)

при наличии теллура в виде  $(HTe_{ag}^{-})$  в растворе (рис. 2д). При дальнейшем понижении температуры из раствора III отлагаются: аргентит, галенит и самородное серебро, тетраэдрит, теннантит (рис. 2е), и продолжает осаждаться барит с понижением температуры и восстановительной обстановки в растворе (рис. 2д).

Как показывают расчеты, основными формами нахождения индия в растворе, из которого формировались полиметаллические руды являются гидроксокомплексы  $InO_2H$  и  $InO_2^-$ , устойчивость которых снижается при охлаждении раствора и изменении рН. Выпадающий из раствора индий входит в структуру сфалерита и других сульфидных минералов, образующихся при этих же условиях. Однако, невысокие концентрации гидроксокомплексов индия  $(5-9 \times 10^{-5} \text{ m})$  в этих хлоридных близ нейтральных (рН 6.1–5.8) гидротермальных растворах обусловили более низкие содержания индия в сульфидных минералах полиметаллических месторождений по сравнению с минералами оловосульфидных руд, которые кристаллизуются из высоко хлоридных (6.6 m), но кислых (рН 4.3) растворов, с концентрацией индия (0.002 m) в виде InCl<sub>3</sub>.

#### выводы

1. На основе детального анализа литературных данных впервые были получены усредненные значения констант образования хлоридных и гидроксохлоридных форм In(III) (InCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, InCl<sub>3</sub>, InClOH<sup>+</sup>)

ГЕОХИМИЯ том 65 № 3 2020

и рассчитаны стандартные термодинамические параметры  $\Delta G_f^0, \Delta H_f^0, S_f^0, V_f^0, C_p^0$  этих комплексов, а также коэффициенты, необходимые для расчета при повышенных температурах и давлениях с помощью НКF уравнения.

2. Используя полученные значения термодинамических параметров этих комплексов, впервые проведено моделирование физико-химических условий отложения индия из гидротермальных растворов при формировании кварцкасситеритовых, оловосульфидных, колчеданнополиметаллических и барит-полиметаллических месторождений.

3. Результаты термодинамического моделирования процесса образования кварц-касситеритовых и оловосульфидных руд показывают, что более высокие содержания индия в оловосульфидных рудах связаны с их формированием из кислых (pH 4.3) высоко хлоридных (6.6 m), растворов, в которых In находился в виде (InCl<sub>3aq</sub>) с концентрацией 0.002 m. Формирование кварц-касситеритовых руд происходило из близ нейтрального (pH 5.3), низко хлоридного (1.02 m) раствора, в котором In находился в виде гидроксокомплек-

сов  $InO_2H$  и  $InO_2^-$  с концентрацией не превышающей 0.00004 m, что, соответственно, и определило более низкие его содержания в этих рудах.

4. Компьютерное моделирование формирования индиеносных колчеданно-полиметаллических и барит-полиметаллических месторождений показывает, что их формирование происходило из высокотемпературных хлоридных (1.3-4.3 m) гидротермальных растворов близ нейтрального состава (рН 5.8-6). Основными формами нахождения индия в растворе, являлись гидроксокомплексы InO<sub>2</sub>H и InO<sub>2</sub><sup>-</sup>, обеспечивающие концентрации (5 $-9 \times 10^{-5}$  m). При охлаждении раствора и изменении рН раствора снижалась устойчивость этих комплексов и происходило отложение индия совместно со сфалеритом и другими рудными минералами. Однако, в силу низких концентраций индия в гидротермальных растворах, образующиеся сульфилные минералы (сфалерит. пирит и халькопирит), отличаются более низкими содержаниями индия по сравнению минералами оловосульфидных руд.

5. Полученные данные указывают, что главным геохимическим фактором формирования повышенных концентраций индия в изученных месторождениях является состав исходного высокотемпературного рудообразующего раствора. Кислый высоко хлоридный раствор содержит высокие (до 0.002 m) концентрации индия в виде хлоридного комплекса (InCl<sub>3aq</sub>), у которого с понижением температуры раствора и его нейтрализации снижается устойчивость и In входил в структуру образующихся сульфидов или отлагался в виде самостоятельных минералов.

Работа выполнена при поддержке проекта госзадания № 0330-2016-0001 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00191).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алтынов В.И., Птицын Б.В. (1962) Теория хлоросеребряного электрода и определение констант нестойкости комплексных хлоридов. *Журнал неорганическая химия* **VII**(9), 2103-2109.

Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. (1982) Гидротермальные растворы и миграция ртути. Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Новосибирск: Наука, 3-49.

Белеванцев В.И., Колонин Г.Р., Пещевицкий Б.И. (1977) О способах оценки констант устойчивости и возможной роли в минералообразовании смешанных комплексных соединений (на примере гидроксогалогенокомплексов). Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Институт геологии и геофизики. СО АН СССР, Новосибирск, III, 62-63.

Борисенко А.С., Холмогоров А.И., Боровиков А.А., Шебанин А.П., Бабич В.В. (1997) Состав и металлоносность рудообразующих растворов Депутатского оловорудного месторождения (Якутия). *Геология и геофизика* **38**(11), 1830-1841.

Борисенко А.С., Павлова Г.Г., Боровиков А.А., Брянский Н.В. (2014) Состав и металлоносность рудообразующих флюидов Депутатского Sn-W (Ag) месторождения (Якутия). *Тезисы* Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 8-9.

Бортников Н.С., Симонов В.А., Амплиева Е.Е., Боровиков А.А. (2014) Аномально высокие концентрации металлов во флюиде современной гидротермальной системы Семенов (Срединно-Атлантический Хребет 13°31' С.Ш.): изучение флюидных включений в минералах с помощью LA-ICP-MS. ДАН **456**(5), 596-574.

Бусев А.И., Канаев Н.А. (1959). Вычисление констант устойчивости некоторых комплексных соединений индия методом постоянной разности по данным, полученным при помощи катионитов. Вестник Московского университета, серия: математика, механика, астрономия, физика, химия 1, 135-143.

Бутова М.Н., Зубков Л.Б., Чистов Л.Б. (1998) Проблемы развития сырьевой базы и производства индия. Минеральные ресурсы России. Экономика и управление **4**, 3-8.

Вавра С., Руденко Н.П. (1964). Сорбция индия катионитом КУ-2 и константы устойчивости хлоридных комплексов индия в водно-этаноловых растворах. Вестник Московского университета, серия II, Химия **6**, 14-17.

Гавриленко В.В., Ефименко С.А., Ткаченко Г.А., Панова Е.Г., Погребс Н.А. (1992) Геолого-структурные и минералого-геохимические особенности Правоурмийского оловорудного месторождения. *Геология рудных месторождений* **6**, 34-47.

Гаськов И.В., Миронова Н.Ю., Перцева А.П. (1988) Геохимия руд колчеданно-полиметаллических месторождений северо-западной части Рудного Алтая. *Геология и геофизика* **6**, 100-109. Гаськов И.В., Дистанов Э.Г., Миронова Н.Ю., Чекалин В.М. (1991) Колчеданно-полиметаллические месторождения верхнего девона северо-западной части Рудного Алтая. Новосибирск: Наука, 121 с.

Гаськов И.В., Симонов В.А., Драничникова В.В., Тереня Е.О. (2005) Состав растворов и физико-химические условия рудоотложения на колчеданно-полиметаллических месторождениях северо-западной части Рудного Алтая (по флюидным включениям). Проблемы геологии и разведки месторождений полезных ископаемых. Томск, 229-231.

Гаськов И.В., Павлова Г.Г., Владимиров А.Г., Гвоздев И.И. (2014) Индий и другие элементы-примеси в рудах колчеданно-полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего востока. *Геолосия и минерально-сырьевые ресурсы Сибири* **3**(1), 67-71.

Гаськов И.В., Владимиров А.Г., Ханчук, Павлова Г.Г., Гвоздев И.И. (2017) Особенности распределения индия в рудах некоторых полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока России. *Геология рудных месторождений* **59**(1), 62-74.

Гибшер Н.А. (1975) Исследования рудообразующих растворов Среднего полиметаллического и Зареченского барит-полиметаллического месторождений Рудного Алтая (по включениям в минералах). Минералогия эндогенных образований. Новосибирск, 67-69.

Годовиков А.А. (1975) *Минералогия*. Москва: Недра, 519 с.

Гричук Д.В. (2000) Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. Москва: ГФ МГУ, 304 с.

Колонин Г.Р. (1978) О комплексных соединениях серебра, висмута и свинца со смешанными лигандами и возможностях учета их роли в гидротермальном рудообразовании. Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 176-182.

Коростелев П.Г., Семеняк Б.И., Кокорин А.М. (1998) Индий в рудных месторождениях Дальнего востока. Стратегия использования и развития минерально- сырьевой базы редких металлов России в XXI веке: Тезисы докладов Международного. Симпозиума. Москва: ВИМС МПР, 77-79.

Мокеев А.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. (1979) Изменения энтальпии и теплоемкости в реакциях образования простых и смешанных хлоридно-бромидных комплексов ртути II. *Тезисы VIII Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике*. Иваново: 1, 185 с.

Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин. Москва. Атомиздат, 238 с.

Павлова Г.Г., Борисенко А.С., Прокопьев А.В., Иванов А.И., Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Травин А.В. (2014) Индий в оловорудных месторождениях Якутии. Граниты и эволюция Земли. Тезисы II международной конференции. Новосибирск. ИГМ СОРАН, 164-166.

Павлова Г.Г., Владимиров А.Г., Гвоздев В.И., Коростелев П.Г., Семеняк Б.И., Гоневчук В.Г., Тишин П.А. (2016) Индиеносность оловосульфидной минерализации в оловорудных месторождениях Дальнего Востока России. ДАН **471**(1), 71-76.

Попова В.И., Попов В.А., Коростелев П.Г., Орловский В.В. (2013) Минералогия руд W-Sn месторождения Тигриное на Сихотэ-Алине и перспективы его освоения. Институт Минералогии УО РАН. Екатеринбург: Наука, 132 с.

Родионов С.М. (2005) Металлогения олова Востока России. М.: Наука, 327 с.

Семеняк Б.И., Недашковский А.П., Никулин Н.Н. (1994) Минералы индия в рудах Правоурмийского месторождения (Дальний Восток, Россия). *Геология рудных месторождений* 36(4), 230-236.

Симонов В.А., Бортников Н.С., Лисицын А.П. (2002) Физико-химические условия минералообразования в современной гидротермальной постройке "Венский лес" (задуговой бассейн Манус, Тихий океан). Металлогения древних и современных океанов – 2002. Формирование и освоение месторождений в офиолитовых зонах. Миасс: И. Мин УрО РАН, 61-68.

Сущевская Т.М., Рыженко Б.Н. (2002) Моделирование смешения флюидов различной природы при осаждении касситерита. *Геохимия* **2**, 184-193.

Syshevskaya T.M., Ryzhenko B.N. (2002) Simulation of mixing of fluids from different sources during cassiterite deposition. *Geochem. Int.* **40**(2), 155-163.

Тереня Е.О., Симонов В.А., Зайков В.В. (2003) Физико-химические условия гидротермального минералообразования на колчеданном месторождении Кызыл-Таш (Восточная Тува). Металлогения древних и современных океанов – 2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах. Миасс: И. Мин УрО РАН, 120-127.

Ходаковский И.Л. (1975) Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 124-150.

Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И. (2000) Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый, о. Итуруп, Курильские о-ва. *Геохимия* **5**, 485-501.

Churakov C.V., Tkachenko C.I., Korzhinskii M.A., Bocharnikov R.E., Shmulovich K.I. (2000) Evolution of composition of high-temperature fumarolic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands: the thermodynamic modeling. *Geochem. Int.* **38**(5), 436-451.

Щербань И.П., Долгов Ю.А., Боровикова Г.А., Гибшер Н.А. (1980) Физико-химические условия формирования Рубцовского колчеданно-полиметаллического месторождения Рудного Алтая по термодинамическим и термобарометрическим данным. *Геология и геофизика* **1**, 84-92.

Audetat A., Gunther D., Heinrich C.A. (2000) Magmatichydrothermal evolution in fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F – mineralized Mole Granite (Australia). *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3373-3393.

Baes Jr.C.E., Mesmer R.E. (1986) *The Hydrolysis of Cations*. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 489 p.

Benzaazoua M., Marion P., Pinto A., Migeon H. and Wagner F.E. (2003) *Mineral. Engineer.* **16**, 1291-1302.

Carleson B. G. F., Irving H. (1954). The Stability Constants of the Indium Halides. J. Chem. Soc. 4390-4399.

Cauzid J., Philippot P., Martinez-Criado G., Menez B., Laboure S. (2007) Contrasting Cu-complexing behavior in vapor and liquid fluid inclusions from Ynkee Lode tin deposit, Mole Granite, Australia. *Chem. Geol.* **246**, 39-54.

Debye P., Huckel E. (1923) Zur Theorie der Electrolyte. *Phys. Zeitsch.*, Bd 24 (9), 185-206.

Gerding P., Jonsson I. (1968) Termochemical Studies on Metal Complexes. VII. Free Energy, Enthalpy, and Entropy changes for stepwise formation of cadmium(II) chloride complexes at different ionic strengths. *Acta Chem. Scand.* **22**(7), 2247-2254.

Ferri D. (1972a) On the complex formation equiliria between indium(III) and chloride ions. *Acta Chem. Scand.* **26**, 733-746.

Ferri D. (1972b) On the hydrolis of the indium(III) ion in chloride solutions. *Acta Chem. Scand.* **26**, 747-759.

Hasegawa Y., Shimada T., Nitsu M. (1980) Solvent extraction of 3B group metal ions from hudrochloric acid with trioctylphosphine oxid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1487-1489.

Heinrich C.A., Gunther D., Audetat A., Ulrich T., Frischknecht R. (1999) Metal fractionation between magmatic bring and vapor, detected by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, **27**, 755-758.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.G. (1981) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 5 kb and 600°C. *Amer. J. Sci.* **281**, 1241-1516.

Kulik D.A., Wagner T., Dmytrieva S.V., Kozakowski G., Hingerl F.F., Chudnenko K.V., Berner U. (2013) GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Comput. Geosci.* **17**, 1-24.

Murakami H., Ishihara Sh. (2013) Trace elements of indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICP-MS study. *Ore Geol. Rev.* **53**, 223-243.

Pavlova G.G., Borovikov A.A. (2010) Silver-antimony deposits of Central Asia: Physico-chemical model of formation and sources of mineralization. *Aust. J. Sci.* **57**, 755-775.

Pavlova G.G., Phan Luu Anh, Vladimirov A.G., Borisenko A.S., Seifert Th. (2013) Geodynamic setting of indium deposits formation. *International symposium Lakge Igneous provinces of Asia Mantle plumes and metallogeny*. Hanoi, Vietnam, 41-42.

Pavlova G.G., Palessky S.V., Borisenko A.S., Vladimirov A.G., Seifert Th., Phan Luu Anh.. (2015, a) Indium in cassiterite and ores of tin deposits of Russia. *Ore Geol. Rev.* **66**, 99-113.

Pavlova G.G., Borisenko A.S., Borovikov A.A, Prokopiev A.V., Ivanov A.I. (2015, 6) Indium in Tin and Sn-sulfide Ores of the Deputatsky Ore District (Yakutia). *Absracts of the Joint Assembly AGU-GAC-MAC-CGU*, Montreal, Canada, *Abstract ID*: 33272, 297-298.

Reed M.H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 513-528.

de Ronde C.E.J., Massoth G.J., Butterfield D.A., Christenson B.W., Ishibashi J., Ditchburn R.G., Hannington M.D., Brathwaite R.L., Lupton J.E., Kamenetsky V.S., Graham I.J., Zelmer G.F., Dziak R.P., Em-

ley R.W., Dekov V.M., Munnik F., Lahr J., Evans L.J., Takai K. (2011). Submarine hydrothermal activity and goldrich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand. *Mineral. Deposit.* **46**, 541-584.

Ryhl T. (1969) Thermodynamic properties of indium (III) halogenide and thiocyanate complexes in aqueous solution. *Acta Chem. Scand.* **23**, 2667-2676.

Seifert Th., Sandmann D. (2006) Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implication for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany. *Ore Geol. Rev.* **28**, 1-31.

Schwarz-Schampera U., Herzig P.M. (2002) *Indium: geology, mineralogy, and economics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 269 p.

Shock E.L., Sassany D.C., Willis M., 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.

Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(7), 1359-1412.

Sunden N. (1954). On the complex chemistry of the indium ion: Part IV. An investigation of the chloride and sulfate systems by ion exchangers. *Svensk Kemisk Tidskrift* **66**, 173-178.

Tanger IV J.C., Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Amer. J. Sci.* **288**, 19-98.

Tivey M.K. (2007) Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and accociated mineral deposits. *Oceanography* 20(1), 50-65.

Tunaboylu K., Schwarzenbach G. (1970) Die Loslichkeit von Indiumsulfid. *Chimia (Switzerland)* **24**, 424-427.

Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 855-881.

Wood S. A., Samson I. M. (2006) The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol. Rev.*, 57-102.