О. В. Ерёмин, Г. А. Юргенсон, М. А. Солодухина, Е. С. Эпова

ГИПЕРГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ СУРЬМЫ И ВИСМУТА: МЕТОД ОЦЕНКИ ИХ СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА

O. V. Eremin, G. A. Yurgenson, M. A. Solodukhina, E. S. Epova

THE HYPERGENE MINERALS OF ANTIMONY AND BISMUTH: THE METHOD OF ESTIMATION OF THEIR STANDARD GIBBS POTENTIALS

The paper presents an algorithm for calculating the standard Gibbs energies for the hypergenic minerals of antimony and bismuth. The method is based on the additive composition of oxides and halides in the chemical compositions of minerals. Values of the contributions of Gibbs ' potentials for the constituent components of the minerals derived from the correlation relations and solutions of dual linear programming problems.

Введение

В последние десятилетия многими исследователями отмечено повышенное содержание Sb и Bi в компонентах окружающей среды: почвах [19, 27], поверхностных водах [37], биокосных системах [3, 26]. Активному распространению этих элементов способствуют горнодобывающая промышленность [2], металлургическое производство [46], использование соединений в фармацевтике [51] и сельском хозяйстве [49]. Сурьма и висмут характеризуются тесной связью с золоторудными, полиметаллическими месторождениями [57]. Кроме того, сурьма в виде антимонита дает собственные и комплексные ртутно-сурьмяно-флюоритовые [2] месторождения. Висмут широко развит в месторождениях вольфрама грейзеновой формации, таких как Шерловогорское, где он присутствует в форме самородного висмута, бисмутинита, весьма редких рузвельтита (рис. 1, 2) [26], ателестита [56] и заварицита [4], а также Бом-Горхонское, Букукинское, Антоновогорское и других. При этом на основе данных микрозондовых исследований выявляются фтористый рузвельтит (рис. 2), а также намечается изоморфный ряд скородит – рузвельтит с переменным количеством трехвалентного железа

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца сурьмянистого (0.65 % Sb) скородита (1) в кварце (2), содержащем включения турмалина (4). На скородите, с включениями обломков кристаллов турмалина – агрегат параллельно сросшихся пластин каолинита. Образец ШГУ-15-5-1. Карьер Читагелогоразведки, 2015 г.

и висмута в катионной части. К числу недавно установленных в рудах Новоширокинского месторождения относятся такие редкие минералы сурьмы как ватанабит ($\text{Cu}_4(\text{As}, \text{Sb})_2\text{S}_5$), фюллёпит ($\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$) и плагинит ($\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{17}$).

Самородный висмут в расплавленном состоянии является активным поглотителем золота, что объясняет их общие геохимические ассоциации [58]. Первичные минералы сурьмы и висмута наиболее широко представлены классами сульфидов и сульфосолей, например, содержание висмута в сульфидных свинцово-цинковых рудах Новоширокинского месторождения достигает 18 кг/т [23]. Сложности исследования геохимического поведения этих элементов обусловлены низкими кларками земной коры Bi (0.009 г/т) и рассеянностью Sb (кларк 0.5 г/т). Максимальные количества сурьмы связаны с рудными минералами серебра (до 5000 г/т), сфалеритом (до 3800 г/т), самородным висмутом (до 2000 г/т), теллуридами золота (до 8 %) и висмутином (до 8.8 %) [29]. Отсутствие термодинамических характеристик для большинства вторичных минералов этих элементов осложняет физико-химический анализ их поведения в зоне гипергенеза.

Рис. 2. Рузевскит-скородитовые микроконкреции в существенно арсенипировом минеральном комплексе (микроснимок в отражённом свете):

1 – кварц, 2 – скородит с примесью серы (мас. %, Fe 31.76, As 32.07, S 0.34, O -35.83; 3 – серый – арсенипирит (мас. %, Fe 37.56; As 42.22; S 20.22); 4– рузевскит (мас.% Fe 1.16; Bi -60.43; As 18.88; F – 2.42; O 17.12); 5 – висмутистый скородит (мас.%, Fe 22.71; Bi 13.74; As 28; O 35.55); 6 – рузевскит фтористый (мас.% – Fe 0.76; Bi – 64.58; As – 16.19; F – 2.23; O – 16.24); 7 – рузевскит (мас. %, Fe 3.51; Bi – 59.31; As – 20.92; O – 16.27); 8 – висмутистый скородит (мас. %, Fe– 26.63, Bi – 8.73, As – 30.35, O – 34.29); 9 – ближе не определенная фаза (мас. %, 9 – Fe 1.05, Bi – 66.37, As – 13.05, F – 2.52, O – 15.76).

Из минералогических баз данных [12, 38] нами были выбраны кислород- и галоген-содержащие минералы сурьмы и висмута, представленные в (табл. 1, 2). Часть минералов висмута, таких как эолосит, аргезит, атласовит, кампостриниит, демикелеит, легуернит, мархининит имеют вулканическое (фумарольное) происхождение. Такие минералы как бисмутоколумбит, бисмутомикролит, бисмутотанталит, биллвизеит, стибиоколумбит, стибиотанталит образуются в пегматитах, для скарнов характерны кусачиит, битиклеит, джулуит, хиернеит, лангбанит, парвелит, ринманит, сведенборгит, тегенгрениит, велшит, в гидротермальных месторождениях формируются бисмутоферрит, дрейерит, хованит, мангано-стибит, сарабаутит, стибиванит. Большее количество приведённых в (см. табл. 1, 2) минералов относится к изменённым в процессах химического выветривания и окисления первичным фазам сурьмы и висмута. Для минералов Sb и Bi (см. табл. 1, 2) в настоящей работе представлен алгоритм расчёта стандартных энергий Гиббса образования из элементов.

Минералы сурьмы с кислородом и галогенидами, по данным [12, 38]

Минерал, формула	Минерал, формула
Амбриноит $[K, (NH_4)]_2(As, Sb)_6(Sb, As)_2S_{13} \cdot H_2O$	Мопунгит $NaSb(V)(OH)_6$
Апуанит $(Fe(II)Fe(III)_2)(Fe(III)_2Sb(III)_4)O_{12}S$	Надорит $PbSb(III)O_2Cl$
Баиянит $Al_5Sb(V)_3O_{14}(OH)_2$	Омсит $Ni_2Fe(III)(OH)_6[Sb(OH)_6]$
Биелит $Sb(III)_2MoO_6$	Оноратоит $Sb_8O_{11}Cl_2$
Биллвизеит $Sb(III)_5Nb_3WO_{18}$	Ордоньезит $ZnSb(V)_2O_6$
Биндгеймит $Pb_2Sb(V)_2O_7$	Ореброит $Mn(II)_3(Fe(III), Sb(V))(SiO_4)(O, OH)_3$
Бисмутостибиконит $(Bi, Fe(III), \square)_2Sb(V)_2O_7$	Оттенсит $Na_3(Sb_2O_3)_3(SbS_3) \cdot 3H_2O$
Битиклеит $Ca_3(SbSn)(AlO_4)_3$	Оксиальциоромеит $Ca_2Sb(V)_2O_7$
Блаттерит $Sb(V)_3Mn(III)_9Mn(II)_{35}(BO_3)_{16}O_{32}$	Оксплюмборомеит $Pb_2Sb_2O_7$
Боттиноит $NiSb(V)_2(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	Оксистибномикролит $(Sb(III), Ca)_2Ta_2O_6O$
Брейтвейтит $NaCu_4(Sb(V)Ti(IV))O_2(AsO_4)_4[AsO_3(OH)]_2 \cdot 8H_2O$	Партцит $Cu_2Sb_2(O, OH)_7$
Брандхольцит $MgSb_2(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	Парвелит $Mn(II)_{10}Sb(V)_2As(V)_2Si_2O_{24}$
Бриззиит $NaSbO_3$	Пеллоуксит $(Cu, Ag)_2Pb_{21}Sb_{23}S_{55}ClO$
Бистрёмит $MgSb(V)_2O_6$	Перетаит $CaSb(III)_4O_4(SO_4)_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$
Камеролаит $Cu_6Al_3(OH)_{18}(H_2O)_2[Sb(OH)_6](SO_4)$	Пиллаит $Pb_9Sb_{10}S_{23}ClO_{0.5}$
Цервантит $Sb(III)Sb(V)O_4$	Пинакиолит $(Mg, Mn)_2(Mn(III), Sb(V))O_2(BO_3)$
Цетинеит $NaK_3Sb_{14}S_6O_{18}(H_2O)_6$	Рихельсдорфит $Ca_2Cu_3Sb(V)(AsO_4)_4(OH)_6Cl \cdot 6H_2O$

Продолжение табл. 1

Чапманит $\text{Fe(III)}_2\text{Sb(III)(SiO}_4)_2(\text{OH})$	Ринманит $\text{Mg}_2\text{Fe}_4\text{Zn}_2\text{Sb}_2\text{O}_{14}(\text{OH})_2$
Честерманит $\text{Mg}_2(\text{Fe(III)}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sb(V)})\text{O}_2(\text{BO}_3)$	Розиаит PbSb_2O_6
Чолоалит $(\text{Pb}, \text{Ca})_3(\text{Cu}, \text{Sb})_3\text{Te}_6\text{O}_{18}\text{Cl}$	Рокселит $\text{Cu}_2\text{HgPb}_{22}\text{Sb}_{28}\text{S}_{64}(\text{O}, \text{S})_2$
Хованит $\text{Pb}_{15-2x}\text{Sb}_{14+2x}\text{S}_{36}\text{O}_x$ ($x \sim 0.2$)	Сарабауит $\text{Sb}_4\text{S}_6\text{:CaSb}_6\text{O}_{10}$
Клиноцервантит Sb(III)Sb(V)O_4	Скайниит $\text{Pb}_{14}\text{Sb}_{30}\text{S}_{54}\text{O}_5$
Кокуандит $\text{Sb(III)}_6\text{O}_8\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Шафарцикиит $\text{Fe(II)Sb(III)}_2\text{O}_4$
Куалстибит $\text{Cu}_2\text{Al(OH)}_6[\text{Sb(OH)}_6]$	Сенармонтит Sb_2O_3
Дербиит $\text{Fe(III)}_4\text{Ti(IV)}_3\text{Sb(III)O}_{13}(\text{OH})$	Шаховит $\text{Hg(I)}_4\text{Sb(V)O}_3(\text{OH})_3$
Дюссертит $\text{Ba}[\text{Fe(III)}_{0.84}\text{Sb}_{0.16}]_3[\text{AsO}_4]_2[\text{OH}, \text{H}_2\text{O}]_6$	Стенхуггарит $\text{CaFe(III)Sb(III)As(III)}_2\text{O}_7$
Джулуит $\text{Ca}_3(\text{SbSn})(\text{Fe(III)O}_4)_3$	Стетефельдит $\text{Ag}_2\text{Sb}_2(\text{O}, \text{OH})_7$
Филипстадит $(\text{Mn}, \text{Mg})_2(\text{Sb(V)}, \text{Fe(III)})\text{O}_4$	Стибиконит $\text{Sb(III)Sb(V)}_2\text{O}_6(\text{OH})$
Фторкальциоромейт $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Sb(V)}_2\text{O}_6\text{F}$	Стибиоклаудетит AsSbO_3
Герстлейт $\text{Na}_2(\text{Sb}, \text{As})_8\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Стибиоколумбит SbNbO_4
Хиернейт $(\text{Ca}, \text{Mn(II)}, \text{Na})_2(\text{Zr}, \text{Mn(III)})_5(\text{Sb}, \text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_{16}$	Стибиотанталит Sb(III)TaO_4
Гидроаксикальциоромейт $(\text{Ca}, \text{Sb(III)})_2(\text{Sb(V)}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH})$	Стибиванит $\text{Sb(III)}_2\text{V(IV)O}_5$
Гидроксиферроромейт $(\text{Fe(II)}_{1.5}\square_{0.5})\text{Sb(V)}_2\text{O}_6(\text{OH})$	Скуокриkit $(\text{Fe(III)}, \text{Sb(V)})\text{O}_2$
Гидроксикеномикролит $(\square, \text{Na}, \text{Sb(III)})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{OH})$	Сведенборгит $\text{NaBe}_4\text{Sb(V)O}_7$
Ингерсонит $\text{Ca}_3\text{Mn(II)Sb(V)}_4\text{O}_{14}$	Тегенгринит $\text{Mg}_2(\text{Sb}, \text{Mn})\text{O}_4$
Джозльбрюггерит $\text{Pb}_3\text{Zn}_3\text{Sb(V)As}_2\text{O}_{13}(\text{OH})$	Торикозит $\text{Pb}_3\text{O}_3\text{Sb(III)(OH)Cl}_2$
Катоптриит $\text{Mn(II)}_{13}\text{Al}_4\text{Sb(V)}_2\text{O}_{20}(\text{SiO}_4)_2$	Торрециллазит $\text{Na(As, Sb(III))}_4\text{O}_6\text{Cl}$

Келианит $\text{Hg}_{12}\text{SbO}_6\text{BrCl}_2$	Тредоуксит NiSb_2O_6
Кермизит Sb_2OS_2	Трипугиит Fe(III)Sb(V)O_4
Клебельсбергит $\text{Sb(III)}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	Тунгстибит Sb_2WO_6
Киавфуит BiSb(V)O_4	Валентинит Sb_2O_3
Лангбанит $\text{Mn(II)}_4\text{Mn(III)}_9\text{Sb(V)O}_{16}(\text{SiO}_4)_2$	Версилаит $(\text{Fe(II)}_2\text{Fe(III)}_2)(\text{Fe(III)}_2\text{Sb(III)}_6)\text{O}_{16}\text{S}$
Маллестигит $\text{Pb}_3\text{Sb}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Веберит $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
Маммотит $\text{Pb}_6\text{Cu}_4\text{AlSb(V)O}_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{16}$	Велшит $\text{Ca}_4[\text{Mg}_9\text{Sb(V)}_3]\text{O}_4[\text{Si}_6\text{Be}_3\text{AlFe(III)}_2\text{O}_{36}]$
Манганостибит $\text{Mn(II)}_7\text{Sb(V)As(V)O}_{12}$	Уайткесит $\text{H}_{16}\text{Fe(II)}_5\text{Fe(III)}_{14}\text{Sb(III)}_6(\text{AsO}_4)_{18}\text{O}_{16} \cdot 120\text{H}_2\text{O}$
Меерсчаутит $(\text{Ag,Cu})_{5.5}\text{Pb}_{42.4}(\text{Sb,As})_{45.1}\text{S}_{112}\text{O}_{0.8}$	Иетманит $\text{Zn}_6\text{Mn(II)}_9\text{Sb(V)}_2\text{O}_{12}(\text{SiO}_4)_4$
Меланостибит $\text{Mn(II)(Sb(V),Fe(III))O}_3$	Цинкалстибит $\text{Zn}_2\text{Al(OH)}_6[\text{Sb(OH)}_6]$
Монимолит $\text{Pb}_2\text{Sb(V)}_2\text{O}_7$	

Таблица 2

Минералы висмута с кислородом и галогенидами, по данным [12, 38]

Минерал, формула	Минерал, формула
Эолосит $\text{Na}_2(\text{Na}_2\text{Bi})(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$	Чаунит $\text{BiSb(V)}\text{O}_4$
Аргезит $(\text{NH}_4)_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$	Легуернит $\text{Bi}_{12,67}\text{O}_{14}(\text{SO}_4)_5$
Ассельборнит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Мамбертиит $\text{BiMo(V)}_{2,8}\text{O}_8(\text{OH})$
Ателестит $\text{Bi}_2\text{O}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	Мархининит $\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$
Атласовит $\text{Cu}_6\text{Fe(III)BiO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$	Меденбахит $\text{Bi}_2\text{Fe(III)Cu}(\text{AsO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_3$
Баликзуницит $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$	Миксит $\text{Cu}_6\text{Bi}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Байерит $\text{CaBi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$	Монтанит $\text{Bi}_2\text{Te(VI)O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бисмит Bi_2O_3	Моттрамит $\text{Cu}(\text{Pb,Bi,Ca})\text{VO}_4(\text{OH})$
Бисмоклит BiOCl	Мразекит $\text{Bi}_2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бисмутит $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	Намибит $\text{Cu}(\text{BiO})_2(\text{VO}_4)(\text{OH})$
Бисмутоколумбит BiNbO_4	Нойштадтелит $\text{Bi}_2\text{Fe(III)(Fe(III),Co)}_2(\text{O,OH})_4(\text{AsO}_4)_2$
Бисмутоферрит $\text{Fe(III)}_2\text{Bi}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$	Никельшеебергит $\text{BiNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Бисмутомикролит $\text{BiTa}_2\text{O}_6(\text{OH})$	Ортовальпургит $(\text{UO}_2)_4\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бисмутостибиконит $(\text{Bi,Fe(III),}\square)_2\text{Sb(V)}_2\text{O}_7$	Паганоит $\text{NiBiO}(\text{AsO}_4)$
Бисмутотанталит BiTaO_4	Паулкеллерит $\text{Bi}_2\text{Fe(III)O}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$
Блеасдалейт $\text{Ca}_2\text{Cu}_5(\text{Bi,Cu})(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O,OH,Cl})_{13}$	Перит PbBiO_2Cl
Буаззерит $\text{Bi}_6(\text{Mg,Co})_{11}\text{Fe}_{14}(\text{AsO}_4)_{18}\text{O}_{12}(\text{OH})_4 \cdot 86\text{H}_2\text{O}$	Петитджанит $\text{Bi}_3\text{O}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$
Бренделит $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Fe(III),Fe(II)})\text{O}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$	Фосфовальпургит $(\text{UO}_2)_4\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кампостриниит $(\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{0,5})(\text{NH}_4)_2\text{Na}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Пингтуит $\text{Bi}_6\text{Te}(\text{IV})_2\text{O}_{13}$
Каннонит $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	Поттсит $(\text{Pb}_3\text{Bi})\text{Bi}(\text{VO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Чеховичит $\text{Bi}_2\text{Te}(\text{IV})_4\text{O}_{11}$	Прайзингерит $\text{Bi}_3\text{O}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})$
Чилаут $\text{Bi}_3\text{Te}(\text{VI})\text{Mo}(\text{VI})\text{O}_{10,5}$	Пухерит $\text{Bi}(\text{VO}_4)$
Хромбисмит $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$	Риомаринаит $\text{Bi}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Клинобисванит $\text{Bi}(\text{VO}_4)$	Рузвельтит $\text{Bi}(\text{AsO}_4)$
Кобальтшойштаделит $\text{Bi}_4\text{Fe}(\text{III})(\text{Co}, \text{Fe}(\text{III}))(\text{AsO}_4)_2(\text{O}, \text{OH})_4$	Русселлит Bi_2WO_6
Добреит $\text{BiO}(\text{OH})$	Сардинаит $\text{BiMo}_2\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Демикелеит $(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I}) \text{BiSBr}$	Шлегелит $\text{Bi}_7\text{O}_4(\text{MoO}_4)_2(\text{AsO}_4)_3$
Дрейерит $\text{Bi}(\text{VO}_4)$	Шнеебергит $\text{BiCo}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Дюкит $\text{Bi}_{24}\text{Cr}(\text{VI})_8\text{O}_{57}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Шумахерит $\text{Bi}_3\text{O}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$
Эвлитин $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$	Силленит $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
Фавроит $\text{PbBiCu}_6\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Смирнит $\text{Bi}_2\text{Te}(\text{IV})\text{O}_5$
Фторнатромикролит $(\text{Na}_{1,5}\text{Bi}_{0,5})\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$	Смрковецит $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)$
Франсисит $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}(\text{IV})\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	Сфаеробисмонит Bi_2O_3
Гананит BiF_3	Шрейнит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Гелозаит $\text{BiMo}(\text{VI})_{(2-5x)}\text{Mo}(\text{V})_x\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0,4$)	Сусейнарджиуит $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})(\text{MoO}_4)$
Германат висмута Bi_2GeO_5	Таваньяскоит $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$
Хечтсбергит $\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_4)(\text{OH})$	Тетрарузвельтит $\text{Bi}(\text{AsO}_4)$
Горакит $(\text{Bi}_7\text{O}_7\text{OH})[(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	Ураносферит $\text{Bi}(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{OH})$

Продолжение табл. 2

Индиалит $\text{Mg}_2\text{Bi}_{0.168}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Вальпургит $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Хуанитаит $(\text{Cu,Ca,Fe})_{10}\text{Bi}(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Вейлендит $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Кеттнерит $\text{CaBiO}(\text{CO}_3)\text{F}$	Ксименгит $\text{Bi}(\text{PO}_4)$
Кхорихасит $(\text{Bi}_{0.67}\square_{0.33})\text{Cu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$	Екораит $\text{Fe(III)}_3\text{Bi}_5\text{O}_9(\text{Te(IV)O}_3)(\text{Te(VI)O}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Кёхлинит Bi_2MoO_6	Заирит $\text{BiFe(III)}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Кусачиит CuBi_2O_4	Заварицкит BiOF

Описание методов расчёта

Одним из широко используемых методов оценочных расчётов термодинамических свойств веществ является метод корреляционного анализа, основанный на выводе уравнений множественной регрессии, учитывающих известные характеристики соединений [8]. Получаемые прогнозные зависимости представляют аддитивные вклады составных оксидных и структурных компонентов химических составов минералов. Этот подход с хорошей точностью использован для расчёта термодинамических свойств карбонатов [41], фосфатов [40], сульфатов [34], силикатов [30], минералов группы турмалина [35, 52] и других химических классов соединений [22]. Для применения методов корреляционного анализа необходимы данные определённого множества веществ с известной термодинамикой. Нами разработаны методы получения разложений величин потенциалов по данным для единственного вещества, которое будем называть калибровочным соединением или минералом [5-7]. Запишем реакции образования калибровочных соединений из составляющих оксидов (а также возможных дополнительных галогенидов):

$$\sum S = M, \quad (1)$$

где S – составные оксиды (галогениды) минерала (соединения) M.

Для реакций (1) сформулируем задачи линейного программирования вида:

$$\min Gx, Ax=b, x \geq 0, \quad (2)$$

где G – стандартные энергии Гиббса образования из элементов компонентов реакций (1), x – их мольные количества, A – стехиометрические матрицы; $Ax=b, x \geq 0$ – условия баланса масс в закрытой системе. Решения g^* задач, двойственных к (2):

$$g^* = \max bg, A'g \leq G, \quad (3)$$

где ' – индекс транспонирования, можно представить в виде линейных разложений свободных энергий продуктов реакций (1) по стехиометрическим вкладам составных инкрементов S:

$$G(M) = \sum k(i)g^*(i), \quad (4)$$

где $k(i)$ – стехиометрические коэффициенты соответствующих $g^*(i)$ – потенциалов инкрементов S_i .

Например, для минерала зykaита состава $Fe_{1.23}(AsO_4)_{0.93}(PO_4)_{0.07}(SO_4)_{0.31}(OH)_{0.07} \cdot 5.89H_2O$ со значением стандартного потенциала Гиббса равным - 2485.100 (кДж/моль) [42] уравнение (4) запишется в виде:

$$G(\text{Зыкайт}) = - 2485.100 = - 779.180k(Fe_2O_3) - 831.933k(As_2O_5) - 1692.942k(P_2O_5) - 427.163k(SO_3) - 240.908k(H_2O).$$

Необходимое множество составных компонентов для оценок энергий Гиббса минералов из (таб. 1, 2) приведено в (таб. 3).

Например, для вейлендита состава $\text{Bi}_{0.54}\text{Sr}_{0.31}\text{Ca}_{0.25}\text{K}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{H}_{0.18}\text{Al}_{2.96}\text{Cu}_{0.02}(\text{P}_{0.97}\text{S}_{0.03}\text{Si}_{0.01}\text{O}_4)_2(\text{OH})_6$ [45] значение стандартной энергии Гиббса образования из элементов (G) можно рассчитать по следующей формуле:

$$\begin{aligned} G = & g(\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot 0.54/2 + g(\text{SrO}) \cdot 0.31 + g(\text{CaO}) \cdot 0.25 + g(\text{K}_2\text{O}) \cdot 0.01/2 + \\ & g(\text{BaO}) \cdot 0.01 + g(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2.96/2 + g(\text{CuO}) \cdot 0.2 + g(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 0.97 + g(\text{SO}_3) \cdot 0.03 \cdot 2 + \\ & g(\text{SiO}_2) \cdot 0.01 \cdot 2 + g(\text{H}_2\text{O}(\text{OH})) \cdot 6/2 + g(\text{H}_2\text{O}(\text{H})) \cdot 0.18/2 = \\ & -614.373 \cdot 0.54/2 - 569.600 \cdot 0.31 - 742.460 \cdot 0.25 - 751.280 \cdot 0.01/2 - \\ & 555.417 \cdot 0.01 - 1613.880 \cdot 2.96/2 - 135.980 \cdot 0.2 - 1636.940 \cdot 0.97 - 633.385 \cdot 0.03 \cdot 2 - \\ & 865.145 \cdot 0.01 \cdot 2 - 255.040 \cdot 6/2 - 227.540 \cdot 0.18/2 \text{ (кДж/моль)} = -5381.857 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

Обсуждение результатов

В (табл. 3) в первом столбце приведены стандартные энергии Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль) оксидов, использованные в расчётах по уравнениям (1-3). Полученные в результате решений двойственных задач (3) величины g_i и их же значения, рассчитанные методами регрессионного анализа в работах [22, 30, 40, 41, 52] представлены в столбце 2. Для сравнения $\Delta_f G^\circ$ и g_i , в третьем столбце таблицы приведены значения $\delta = (g_i - \Delta_f G^\circ) / (g_i + \Delta_f G^\circ) \cdot 100$ (%), показывающие увеличение (уменьшение) долей вкладов g_i по сравнению с $\Delta_f G^\circ$. Положительные значения δ показывают увеличение вкладов g_i в энергии минералов и соединений. Заметим, что практически для всех оксидных составляющих расчётные инкременты g_i вносят более выгодный энергетический вклад, чем значения потенциалов чистых оксидов. Исключение составляют CuO , ZnO , FeO , PbO для карбонатов [41], SiO_2 для силикатов [30] и $\text{H}_2\text{O}(\text{H})$ для гидросоединений [40]. Наибольшие энергетические преимущества в соединениях характерны для Ag_2O , Na_2O , K_2O в особенности в составах минералов группы турмалина. Максимальным значением δ из рассмотренных в (таб. 3) соединений характеризуется Ag_2O в составе селената серебра. Возможно, это связано с ошибочностью значения потенциала Гиббса SeO_3 , определённого непрямыми методами [48]. Представляется удивительным, что оксид $\text{Se}(\text{VI})$ характеризуется меньшей энергией Гиббса, чем SeO_2 . Известно, что SeO_3 крайнее реакционное соединение и в свободном виде не существует [48].

Для некоторых соединений невозможно оценить g_i^* из-за отсутствия исходных значений стандартных энергий Гиббса оксидов, участвующих в реакциях образования (1), например, таких как Hg_2O , Mo_2O_5 , TeO_3 , или в виду того, что приводимые в справочниках и экспериментальных работах величины энергий Гиббса не удовлетворяют

Таблица 3

Значения базовых единиц вкладов g_i в стандартные энергии Гиббса по данным [22, 30, 40, 41, 52] и рассчитанных по уравнениям (1-3) для калибровочных соединений

Базовая единица	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$-g_i$, кДж/моль	δ , %	Источник, калибровочное соединение в уравнениях (1-3)
Na_2O	375.480	665.220	55.68	[40]
		607.300	47.17	[41]
		672.500	56.68	[30]
		458.661	19.94	$\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [20]
K_2O	320.700	473.422	23.07	Шерл [47]
		751.280	80.33	[40]
		722.940	77.08	[30]
		954.688	99.41	Шерл [47]
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	234.300	359.620	42.20	[40]
		393.515	50.72	$\text{NH}_4\text{PUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ []
Ag_2O	11.200	78.784	150.21	Ag_3PO_4 [55]
		61.790	138.62	Ag_3AsO_4 [55]
		41.254	114.59	Ag_2MoO_4 [55]
		37.888	108.73	Ag_2WO_4 [55]
		67.949	143.39	Ag_2CrO_4 [55]
		23.674	71.53	Ag_2CO_3 [55]
		76.137	148.70	Ag_2SeO_3 [55]
		166.318	174.76	Ag_2SeO_4 [55]

Продолжение табл. 3

Tl ₂ O	147.000	256.557	54.29	Дораллчерит [34]
		252.811	52.93	Tl ₂ CrO ₄ [10]
CaO	604.048	742.460	20.56	[40]
		748.048	21.30	Гейландит, лавсонит [7]
		936.408	43.15	Шерл [47]
MgO	569.450	628.520	9.86	[40]
		588.600	3.31	[41]
		628.860	9.91	[30]
		590.557	3.64	Кордиерит [5]
		737.838	25.76	Шерл [47]
		569.560	0.02	MgTa ₂ O ₆ [39]
BaO	525.100	697.200	28.16	[40]
		630.702	18.27	Ba(AsUO ₆) ₂ ·7H ₂ O [21]
		555.417	5.61	Ba(PUO ₆) ₂ ·7H ₂ O [14]
SrO	561.899	699.700	21.84	[41]
		569.600	1.36	Sr(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O [14]
		654.776	15.26	Sr(AsUO ₆) ₂ ·8H ₂ O [21]
CuO	129.500	135.980	4.88	[40]
		77.600	-50.12	[41]
NiO	211.700	233.410	43.55	[40]
		248.764	92.70	Ni(AsUO ₆) ₂ ·12H ₂ O [15]

CoO	214.220	251.880	16.16	[40]
		207.600	-3.14	[41]
		283.101	27.70	Co(PO ₄) ₂ ·12H ₂ O [15]
PbO	188.950	242.410	24.78	[40]
		185.900	-1.62	[41]
ZnO	318.320	338.130	6.03	[40]
		291.100	-8.93	[41]
MnO	362.920	407.269	11.15	Mn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O [32]
		399.795	9.67	MnWO ₄ [10]
		376.300	3.62	[41]
		391.414	7.55	[30]
		774.037	72.31	Шерл [47]
Mn ₂ O ₃	880.000	1025.571	15.28	Mn ₂ (SO ₄) ₃ [10]
FeO	243.559	269.530	10.12	[40]
		239.000	-1.89	[41]
		266.290	8.91	[30]
		321.108	27.47	Вивианит [1]
		259.704	6.41	FeTiO ₃ [1]
		246.666	1.27	Шерл [47]
Fe ₂ O ₃	744.400	827.730	10.60	Дораллчерит [34]
		779.180	4.56	Зыкаит [42]
		792.596	6.27	Заирит [34]

Продолжение табл. 3

		776.070	4.16	[30]
		769.246	3.28	Туелит [43]
		1112.675	39.66	Шерл [47]
UO ₃	1142.270	1183.370	3.53	[40]
		1171.132	2.50	Mn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O [32]
		1263.574	10.08	Na ₂ UMo ₂ O ₁₀ ·4H ₂ O [20]
		1172.693	2.63	Al(AsUO ₆) ₂ (OH)·13H ₂ O [31]
		1280.435	11.40	NH ₄ PUO ₆ ·3H ₂ O [16]
		1142.383	0.01	Sr(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O [14]
		1165.819	2.04	Ba(PUO ₆) ₂ ·7H ₂ O [14]
		1250.185	9.02	Ba(AsUO ₆) ₂ ·7H ₂ O [21]
		1240.400	8.24	Sr(AsUO ₆) ₂ ·8H ₂ O [21]
		1142.539	0.23	Ni(AsUO ₆) ₂ ·12H ₂ O [15]
V ₂ O ₅	1419.000	1477.702	4.05	Mn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O [32]
BeO	578.000	583.422	0.93	Берилл [5]
B ₂ O ₃	1193.000	1292.851	8.03	[30]
		1273.179	6.50	[54]
		1204.907	0.99	Шерл [47]
MoO ₃	668.000	727.845	8.57	Na ₂ UMo ₂ O ₁₀ ·4H ₂ O [20]
		706.745	5.64	Ag ₂ MoO ₄ [10]

Продолжение табл. 3

WO ₃	764.000	783.120	2.47	WO ₃ ·H ₂ O [10]
		802.709	4.94	Ag ₂ WO ₄ [10]
		803.208	5.00	MnWO ₄ [10]
CrO ₃	505.000	566.240	11.43	Ag ₂ CrO ₄ [10]
		608.588	18.60	Tl ₂ CrO ₄ [10]
Nb ₂ O ₅	1764.000	1766.100	0.12	LaNb _{0.7} Sb _{0.3} O ₄ [44]
Ta ₂ O ₅	1913.000	1913.307	0.01	MgTa ₂ O ₆ [39]
P ₂ O ₅	1348.850	1636.940	19.29	[40]
		1692.942	22.62	Зыкаит [42]
		1501.626	10.72	BiPO ₄ [10]
		1568.277	15.04	NH ₄ PUO ₆ ·3H ₂ O [16]
		1365.117	11.99	Sr(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O [15]
		1361.489	0.93	Ba(PUO ₆) ₂ ·7H ₂ O [15]
As ₂ O ₃	589.000	620.029	5.13	Туелит [43]
As ₂ O ₅	782.400	813.903	3.95	Al(AsUO ₆) ₂ (OH)·13H ₂ O [31]
		831.933	6.13	Зыкаит [42]
		824.246	5.21	Арсеновейлендит [34]
		897.192	13.67	Ba(AsUO ₆) ₂ ·7H ₂ O [21]
		883.722	12.16	Sr(AsUO ₆) ₂ ·8H ₂ O [21]
		810.970	3.58	Ni(AsUO ₆) ₂ ·12H ₂ O [21]

Продолжение табл. 3

SO ₃	371.000	441.437	17.33	Sb ₂ (SO ₄) ₃ [53]
		427.163	14.07	Зыкаит [42]
		410.780	10.17	Туелит [47]
		431.277	15.02	Sn(SO ₄) ₂ [10]
		633.385	52.25	Bi ₂ (SO ₄) ₃ [10]
		468.476	23.22	Mn ₂ (SO ₄) ₃ [10]
CO ₂	394.000	440.400	11.12	[41]
		412.842	4.67	Ag ₂ CO ₃ [13]
SeO ₂	172.000	221.687	25.24	Ag ₂ SeO ₃ [13]
SeO ₃	84.000	171.425	68.45	Ag ₂ SeO ₄ [10]
Bi ₂ O ₃	493.750	595.815	18.73	Вейлендит [34]
		545.586	9.97	BiAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₆ [34]
		574.367	15.09	Заирит [34]
		614.373	21.77	BiPO ₄ [53]
		682.844	32.14	Bi ₂ (SO ₄) ₃ [53]
Sb ₂ O ₃	641.000	742.588	14.68	Sb ₂ (SO ₄) ₃ [10]
		681.481	6.12	Sb ₂ O ₄ [10]
Sb ₂ O ₅	865.000	910.518	5.12	Sb ₂ O ₄ [10]
		865.000	0.00	LaNb _{0.7} Sb _{0.3} O ₄ [44]
Al ₂ O ₃	1582.280	1613.880	1.98	[40]
		1631.320	3.05	[30]
		1631.642	3.07	BiAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₆ [34]

Продолжение табл. 3

		1667.001	5.21	$\text{Al}(\text{AsUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [31]
		1590.755	0.53	Берилл [5]
		1582.381	0.01	Кордиерит [5]
		1585.291	0.19	Шерл [47]
SiO_2	857.000	845.500	-1.35	[41]
		853.950	-0.36	[30]
		859.913	0.34	Берилл [5]
		861.039	0.47	Кордиерит [5]
		863.898	0.80	Гейландит, лавсонит [7]
		865.145	0.95	Шерл [47]
TiO_2	889.500	899.464	1.11	FeTiO_3 Ильменит
		911.723	2.47	[35]
		1260.120	34.48	Шерл [47]
SnO_2	519.600	588.444	12.42	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ [53]
GeO_2	497.000	570.747	13.81	[22]
$\text{H}_2\text{O}(\text{крист.})$	231.181	239.100	3.37	[40]
$\text{H}_2\text{O}(\text{OH})$		255.040	9.81	[40]
$\text{H}_2\text{O}(\text{H})$		227.540	-1.59	[40]
$\text{F}=\text{O}$		284.890		[40]
$\text{Cl}=\text{O}$		66.400		[40]

потенциальному протеканию реакций (1) в прямом направлении при стандартных условиях. Это характерно для многих аморфных синтетических соединений, а также для BiAsO_4 , BiTaO_4 , BiNbO_4 [36] и др.

Результаты расчётов энергий Гиббса вторичных минералов Sb и Bi приведены в табл. 4. Для всех минералов, содержащих в своих химических составах компоненты, рассчитанные в работе [40], были использованы их значения, которые характеризуются очень хорошими оценками потенциалов (ошибки менее 1 %) для широкого класса химических соединений. В случаях отсутствия данных из работ [22, 30, 40, 41, 52] были использованы значения оксидных инкрементов, полученных в уравнениях (1-3). Множество представленных в (см. табл. 3) вкладов оксидных составляющих не даёт однозначности для их выбора в оценках потенциалов. Использование разных значений энергий для конкретного составного оксида в составе оцениваемого минерала может быть основано на родственности химических классов расчётного и каллибровочного соединения.

Заметим, что дополнительно к приведённым в (см. табл. 1, 2) существует множество других изоморфно-замещённых Sb- и Bi-содержащих минералов, например, оксикальциоромеит $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{O}$ [28, 33], гидроксилкальциоромеит, в котором проявлен изоморфизм марганца и железа $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Sb}^{+5}(\text{O}, \text{OH})$, образующиеся в условиях криоминералогегеза в коре выветривания Олимпиадинского месторождения золота [11]. В этих же условиях появляются сурьмяные минералы группы ромеита с кристаллогидратной водой. К ним относятся аналог гидроксилкальциоромеита $[\text{Ca}_{2-x}\text{Sb}_2^{+5}(\text{O}, \text{OH})_{6-7} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ и биндгеймита $[(\text{Pb}, \text{Ca})_{2-x}\text{Sb}_2^{+5}(\text{O}, \text{OH})_{6-7} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [24, 25]. Отмечаются также крадаллит-Bi [17, 18], агардит $\text{Ca}_{0.07}\text{Y}_{0.48}\text{La}_{0.03}\text{Ce}_{0.09}\text{Nd}_{0.13}\text{Er}_{0.08}\text{Bi}_{0.07}\text{Cu}_{5.67}\text{Zn}_{0.23}\text{As}_3\text{O}_{11.58}(\text{OH})_{6.42} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9], тейсит $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{AsO}_4)_{1.5}(\text{SbO}_4)_{0.5}(\text{OH})_{14}$ [50], цианофиллит $\text{Cu}_5\text{Al}_2(\text{SbO}_4)_3(\text{OH})_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, сабеллиит $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{As}, \text{Sb})\text{O}_4(\text{OH})_3$ [50] и др. Потенциалы Гиббса этих минералов также можно оценить по предложенному алгоритму.

Заключение

В результате предложенного в работе алгоритма представляется возможным оценить значения стандартных потенциалов Гиббса образования из элементов для большинства вторичных сурьмя- и висмут-содержащих минералов. Рассчитанные потенциалы Гиббса внесены в базу данных программного комплекса термодинамического моделирования «Селектор» с целью их использования в геохимических расчётах.

**Значения стандартных энергий Гиббса образования из элементов
некоторых вторичных минералов сурьмы и висмута**

Минерал	-G, кДж/моль
Баиянит $\text{Al}_5\text{Sb(V)}_3\text{O}_{14}(\text{OH})_2$	5655.517
Биелит $\text{Sb(III)}_2\text{MoO}_6$	1470.433
Биндгеймит $\text{Pb}_2\text{Sb(V)}_2\text{O}_7$	1395.338
Бисмутостибиконит $\text{Bi}_{1.3}\text{Sb(V)}_{1.7}\text{Fe(III)}_{0.5}\text{O}_7$	1386.027
Боттиноит $\text{NiSb(V)}_2(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4108.768
Брейтвейтит $\text{Na}_{0.87}\text{Cu}_{5.17}\text{Fe}_{0.04}\text{Sb(V)}_{1.15}\text{Ti(IV)}_{0.9}\text{O}_2(\text{As}_{0.98}\text{O}_4)_4[\text{As}_{0.98}\text{O}_3(\text{OH})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6960.990
Брандхольцит $\text{MgSb}_2(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4503.878
Бризийит NaSbO_3	787.869
Бистрёмит $\text{MgSb(V)}_2\text{O}_6$	1539.038
Камеролаит $\text{Cu}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Sb(OH)}_6](\text{SO}_4)$	7672.076
Чапманит $\text{Fe(III)}_2\text{Sb(III)}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$	2124.754
Куалстибит $\text{Cu}_2\text{Al(OH)}_6[\text{Sb(OH)}_6]$	3064.399
Цианофиллит $\text{Cu}_2\text{AlSb(OH)}_6(\text{OH})_6$	3064.399
Джозльбрюггерит $\text{Pb}_3\text{Zn}_3\text{Sb(V)As}_2\text{O}_{13}(\text{OH})$	3156.332
Дюссертит $\text{Ba(Fe(III)}_{0.84}\text{Sb}_{0.16})_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3551.155
Клебельсбергит $\text{Sb(III)}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	2181.653

Продолжение табл. 4

Кокуандит $\text{Sb(III)}_6\text{O}_8\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2724.980
Маллестигит $\text{Pb}_3\text{Sb}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3522.312
Маммотит $\text{Pb}_6\text{Cu}_4\text{AlSb(V)}\text{O}_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{16}$	6771.832
Монимолит $\text{Pb}_2\text{Sb(V)}_2\text{O}_7$	1395.338
Мопунгит $\text{NaSb(V)}(\text{OH})_6$	1552.989
Надорит $\text{PbSb(III)}\text{O}_2\text{Cl}$	646.904
Оксикальциоромеит $\text{Ca}_2\text{Sb(V)}_2\text{O}_7$	2395.438
Омсит $\text{Ni}_2\text{Fe(III)}(\text{OH})_6[\text{Sb(OH)}_6]$	2727.390
Оноратоит $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$	2792.324
Ордоньезит $\text{ZnSb(V)}_2\text{O}_6$	1248.648
Партцит $\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	1182.478
Перетаит $\text{CaSb(III)}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3843.750
Рихельсдорфит $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Sb(V)}(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5225.665
Розиаит PbSb_2O_6	1152.928
Ромеит $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	2395.438
Сабеллиит $\text{Cu}_2\text{ZnAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_4(\text{OH})_3$	1443.440
Стенхуггарит $\text{CaFe(III)Sb(III)As(III)}_2\text{O}_7$	2123.373
Стетефельдит $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$	1227.340
Стибиоклаудетит AsSbO_3	650.755
Стибиконит $\text{Sb(III)Sb(V)}_2\text{O}_6(\text{OH})$	1378.778

Стибиотанталит Sb(III)TaO_4	1297.394
Шафарчикит $\text{Fe(II)Sb(III)}_2\text{O}_4$	1012.118
Тейсит $\text{Cu}_3\text{Zn}_5(\text{AsO}_4)_{1,5}(\text{SbO}_4)_{0,5}(\text{OH})_{14}$	5007.409
Торикозит $\text{Pb}_3\text{O}_3\text{Sb(III)(OH)Cl}_2$	1261.890
Трипугиит Fe(III)Sb(V)O_4	869.124
Тунгстибит $\text{Sb(III)}_2\text{WO}_6$	1484.190
Уайткепсит $\text{H}_{16}\text{Fe(II)}_5\text{Fe(III)}_{14}\text{Sb(III)}_6(\text{AsO}_4)_{18}\text{O}_{16} \cdot 120\text{H}_2\text{O}$	33023.241
Цинкалстибит $\text{Zn}_2\text{Al(OH)}_6[\text{Sb(OH)}_6]$	3468.699
Ассельборнит $\text{Pb(UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8550.585
Ателестит $\text{Bi}_2\text{O(AsO}_4)(\text{OH})$	1139.301
Байерит $\text{CaBi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$	2219.075
Бисмутит $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	1036.215
Блеасдалеит $\text{Ca}_{1,6}\text{Fe(III)}_{0,4}\text{Cu}_5\text{Bi}_{0,08}\text{Cu}_{0,2}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{7,5}(\text{OH})_{5,2}\text{Cl}_{0,3}$	7824.604
Буаззерит $\text{Bi}_{6,14}\text{Fe}_{12,6}\text{Mg}_{8,45}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,12}\text{Ca}_{0,23}\text{As}_{17}\text{Cr}_{0,64}\text{Si}_{0,32}\text{O}_{174,6}\text{H}_{184}$	82939.770
Бренделит $\text{Bi}_{1,27}\text{Pb}_{0,73}\text{Fe(III)}_{0,80}\text{Fe(II)}_{0,23}\text{O}_{2,04}(\text{PO}_4)_{0,95}(\text{AsO}_4)_{0,02}(\text{VO}_4)_{0,02}(\text{OH})_{0,96}$	1871.447
Каннонит $\text{Bi}_2\text{O(SO}_4)(\text{OH})_2$	1292.292
Клинобисванит BiVO_4	1036.758
Кобальтнштаделит $\text{Bi}_2\text{Fe(III)CoO(OH)}_3(\text{AsO}_4)_2$	2476.053
Добреит BiO(OH)	425.427
Дюкит $\text{Bi}_{24}\text{Cr(VI)}_8\text{O}_{57}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13162.120

Продолжение табл. 4

Фавроит $\text{PbBiCu}_6\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	2609.565
Франсисит $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$	1182.421
Хуанитаит $\text{Cu}_7\text{Ca}_{2.5}\text{Fe(II)}_{0.5}\text{Bi}(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6785.468
Горакит $(\text{Bi}_7\text{O}_7\text{OH})[(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	10507.115
Кхорихасит $(\text{Bi}_{0.67}\square_{0.33})\text{Cu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$	1201.949
Кёхлинит Bi_2MoO_6	1323.660
Кусачиит CuBi_2O_4	731.795
Чауит $\text{BiSb(V)}\text{O}_4$	753.166
Меденбахит $\text{Bi}_2\text{Fe(III)}\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_3$	2321.138
Миксит $\text{Cu}_6\text{Bi}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3844.107
Мразекит $\text{Bi}_2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3373.935
Намибит $\text{Cu}(\text{BiO})_2(\text{VO}_4)(\text{OH})$	1598.166
Никельшнеебергит $\text{BiNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	1963.280
Нойштадтелит $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{1.1}(\text{OH})_{2.9}(\text{AsO}_4)_2$	2671.307
Ортовальпургит $(\text{UO}_2)\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3685.133
Паганоит $\text{NiBiO}(\text{AsO}_4)$	947.284
Паулкеллерит $\text{Bi}_2\text{Fe(III)}\text{O}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$	2083.190
Петитджанит $\text{Bi}_3\text{O}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$	2658.182
Поттсит $\text{PbBiH}(\text{VO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2609.989
Прайзингерит $\text{Bi}_3\text{O}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})$	1853.175

Пухерит $\text{Bi}(\text{VO}_4)$	1036.758
Риомаринаит $\text{Bi}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	1105.964
Рузвельтит $\text{Bi}(\text{AsO}_4)$	713.874
Русселлит Bi_2WO_6	1398.524
Шлегелит $\text{Bi}_7\text{O}_4(\text{MoO}_4)_2(\text{AsO}_4)_3$	4788.942
Шнеебергит $\text{BiCo}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	2000.220
Шумахерит $\text{Bi}_3\text{O}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$	2498.944
Силлениит $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	4438.788
Смрковецит $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)$	1541.805
Шрейнит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9355.592
Таваньяскоит $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	1888.107
Ураноферит $\text{Bi}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})$	1608.797
Вейлендит $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	5120.787
Ксименгит $\text{Bi}(\text{PO}_4)$	1116.377
Заирит $\text{BiFe}(\text{III})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	3941.562
Заварицкит BiOF	440.352

Работа выполнена по гос. заданию № 0386-2015-0006 (IX.137.1.2.)
«Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидрогеохимических системах».

Литература

1. Булах А. Г., Булах К. Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра. 1978. 167 с.
2. Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья: История, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудокопных дел / Г.А. Юргенсон [и др.]. Новосибирск: Наука, 1999. 574 с.
3. Горбань Д. Н., Солодوخина М. А., Юргенсон Г. А., Филенко Р. А. Висмут и свинец в полыни гмелина (*artemisia gmelinii*) в природно-техногенном ландшафте Шерловгорского горнорудного района // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование. Материалы III Всероссийского симпозиума с международным участием и IX Всероссийских чтений памяти академика А. Е. Ферсмана. 2010. С. 66-70.
4. Доломанова Е. И., Сендерова В. М., Янченко М. Т. Заварицитт – новый минерал из группы оксифторидов // Докл. АН СССР. 1962, Т. 146. № 3. С. 680-682.
5. Еремин О. В., Михайлов М. И., Бычинский В. А. Оценка энергии Гиббса образования из элементов бериллиевого индиалита // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Ответственный редактор О. А. Луканин. 2017. С. 163-165.
6. Еремин О. В., Эпова Е. С., Русаль О. С., Филенко Р. А., Бычинский В. А., Чудненко К. В., Фомичев С. В., Крнев В. А. Унифицированный способ расчета термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1053-1062.
7. Еремин О. В. Оценка стандартных термодинамических потенциалов каркасных алюмосиликатов кальция с использованием методов линейного программирования // Геохимия. 2014. № 9. С. 859-864.
8. Карпов И. К., Киселёв А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
9. Касаткин А. В., Клопотов К. И., Плащик Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Шерловая Гора. Минералогический альманах. 2014. Т. 19. Вып. 2. С. 94-137.
10. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Под ред. Р. А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
11. Костина Г. М., Юргенсон Г. А., Глотова Е. В. Технологические исследования золотосодержащей руды коры выветривания Олимпиадинского месторождения // Сб. рефератов НИР ЗабНИИ / ОНТИ ЗабНИИ. Чита, 1983. С. 105-106.

12. *Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов* // <http://mincryst.iem.ac.ru/>
13. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
14. *Нипрук О. В., Пыхова Ю. П., Черноуков Н. Г., Годованова Н. С., Абражеев Р. В.* Исследование гетерогенных равновесий в водных растворах уранофосфатов состава $MII(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($MII = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) // *Радиохимия*. 2011. Т. 53. № 5. С. 403-409.
15. *Нипрук О. В., Черноуков Н. Г., Годованова Н. С., Арова М. И.* Исследование состояния уранофосфатов состава $MII(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($MII = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$) в водных растворах // *Радиохимия*. 2012. Т. 54. № 6. С. 514-521.
16. *Нипрук О. В., Черноуков Н. Г., Пыхова Ю. П., Годованова Н. С., Еремина А. А.* Исследование состояния фосфатов и арсенатов уранила в водных растворах // *Радиохимия*. 2011. Т. 53. С. 410-415.
17. *Прибавкин С. В., Замятин Д. А.* Минералогия Pb, Cu, Bi в зоне окисления Свердловского месторождения золота (первые данные) // *Труды ИГГ УрО РАН*. 2015. Вып. 162. С. 184-187.
18. *Прибавкин С. В., Козлов П. С., Мазур С. В., Готтман И. А., Замятин Д. А., Сустанов С. Г.* Самородный висмут, вейлендит и бейерит – первая находка в аллювиальных золотоносных россыпях Заангарья Енисейского края // *Минералогия*. 2017. № 2. С. 3-13.
19. *Солодухина М. А., Юргенсон Г. А.* Сурьма в степных почвах, техноземах и *Artemisia Gmelinii* Weber ex Stechm Шерловогорского рудного района (Восточное Забайкалье) // *Успехи современного естествознания*. 2017. № 4. С. 114-119.
20. *Сулейманов Е. В., Голубев А. В., Медина Е. А., Алексеев Е. В., Чупрунов Е. В., Кривовичев С. В., Деммайер В., Амбрустер Т.* Состав, строение, свойства и систематика ураномолибдатов щелочных металлов // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия: Химия*. 2007. № 1. С. 100-113.
21. *Черноуков Н. Г., Нипрук О. В., Сулейманов Е. В., Пыхова Ю. П.* Исследование гетерогенных равновесий в системах $MII(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$ - водный раствор ($MII = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. С. 388-395.
22. *Штенберг М. В., Бычинский В. А., Коробатова Н. М., Королёва О. Н.* Расчёт термодинамических свойств ряда соединений регрессионным методом // *Труды научного семинара памяти профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского: сборник материалов/под общ. ред. П. П. Гладышева*. Дубна: Гос. ун-т «Дубна». 2017. С. 212-216.
23. *Эпова Е. С., Юргенсон Г. А., Еремин О. В.* Особенности перехода в миграционное состояние химических элементов из золото-полиметаллических руд Новоширокоского месторождения // *Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез». VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горно-рудных территорий» и XIII Всероссийских чтений памяти академика А. Е. Ферсмана «Рациональное природопользование»*,

«Современное минералообразование», посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН. 2016. С. 226-229.

24. Юргенсон Г. А. Особенности минералогии и формирования зоны окисления в условиях многолетнемерзлых пород // Проблемы рудообразования, поисков и оценки минерального сырья. Под. ред Г. А. Юргенсона. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1996. С. 127-161.

25. Юргенсон Г. А. Зона окисления в многолетнемерзлых породах Зап. ВМО. 1997. Ч. 126. № 5. С. 15-27.

26. Юргенсон Г. А., Горбань Д. Н. Особенности распределения висмута в почвах, технозёмах и растениях Шерловогорского рудного района // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 7. С. 111-116.

27. Юргенсон Г. А., Солодухина М. А., Смирнова О. К. Сурьма в почвообразующих горных породах и почвах Шерловогорского рудного района (Восточное Забайкалье) // Вестник Забайкальского государственного университета. 2013. № 3. С. 30-38.

28. Bahfenne S., Frost R. L. Raman spectroscopic study of the antimonate mineral romeite // Spectrochimica Acta Part A. 2010. V. 75. P. 637-639.

29. Boyle R. W., Jonasson I. R. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting // J. Geochem. Explor. 1984. V. 20. P. 223-302.

30. Chermak J. A., Rimstidt J. D. Estimating the thermodynamic properties (DG_{0f} and DH_{0f}) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions // American Mineralogist. 1989. V. 74. P. 1023-1031.

31. Chernorukov N. G., Karyakin N. V., Suleimanov E. V., Barch S. V., Alimzhanov M. I. Thermodynamics of aluminum uranophosphate and aluminum uranoarsenate // Radiochemistry. 2002. V. 44. P. 216-218.

32. Chernorukov N. G., Karyakin N. V., Suleimanov E. V., Knyazev A. V., Feoktistova O. V. Thermochemistry of AII(VUO₆)₂·nH₂O Compounds (AII = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) // Russian Journal of General Chemistry. 2002. V. 72. № 2. P. 178-182.

33. Frost R. L., Bahfenne S. A Raman spectroscopic study of the mineral coquandite Sb₆O₈(SO₄)·(H₂O) // Spectrochimica Acta. Part A. 2010. V. 75. P. 852-854.

34. Gaboreau S., Viellard Ph. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. P. 3307-3316.

35. Garofalo P., Audetat A., Gunther D., Heinrich C. A., Ridley J. Estimation and testing of standard molar thermodynamic properties of tourmaline end-members using data of natural samples // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 78-88.

36. Hampl M., Strejc A., Sedmidubsky D., Ruzicka K., Hejtmanek J., Leitner J. Heat capacity, enthalpy and entropy of bismuth niobate and bismuth tantalite // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 77-80.

37. Herrath I., Vithanage M., Bundschuh J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport // Environmental Pollution. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>

38. IMA, 2017. The new IMA list of minerals – a work in progress. Updated: November 2017. <http://nrmima.nrm.se>

39. Kryzhanov M. V., Orlov V. M., Sukhorukov V. V. Thermodynamic modeling of magnesiothermic reduction of niobium and tantalum from pentoxides // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83. № 3. P. 379-383.

40. La Iglesia A. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units // Estud. Geol. 2009. V. 65. P. 109-119.

41. La Iglesia A., Felix J. F. Estimation of thermodynamic properties of mineral carbonates at high and low temperatures from sum of polyhedral contributions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. V. 58. № 19. P. 3983-3991.

42. Majzlan J., Amoako F., Kindlova H., Drahota P. Thermodynamic properties of zykaite, a ferric sulfoarsenate // Applied Geochemistry. 2015. V. 61. P. 294-301.

43. Majzlan J., Dach E., Benisek A., Koch C. B., Bolanz R., Göttlicher J., Steininger R. Thermodynamic properties of tooeleite, $\text{Fe}_6^{3+}(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Chemie der Erde. 2016. V.76. P. 419-428.

44. Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Strychalska J., Zagórski K., Klimczuk T., Navrotsky A., Gazda M. Heat capacities and thermodynamic properties of antimony substituted lanthanum orthoniobates // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 7054-7059.

45. Mills S. J., Kampf A. R., Raudsepp M., Birch W. D. The crystal structure of waylandite from Wheal Remfry, Cornwall, United Kingdom // Mineral. Petrol. 2010. V. 100. P. 249-253.

46. Multani R. S., Feldmann T., Demopoulos G. P. Antimony in the metallurgical industry: a review of its chemistry and environmental stabilization options // Hydrometallurgy. 2016. V.164. P. 141-153.

47. Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Peretyazhko I. S. Thermodynamics of natural tourmalines - Dravite and schorl // Thermochimica Acta. 2012. V. 539. P. 1-6.

48. Olin A., Nolang B., Osadchii E. G., Ohman L. O., Rosen E. Chemical thermodynamics of Selenium. 2005. Elsevier, Amsterdam. 851. P. 379-383.

49. Reimann C., Matschullat J., Birke M., Salminen R. Antimony in the environment: Lessons from geochemical mapping // Applied Geochemistry. 2010. V. 25. P. 175-198

50. Roper A. J., Williams P. A., Filella M. Secondary antimony minerals: Phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone // Chemie der Erde 2012. V. 72. S4. P. 9-14.

51. Tiekink E. R. T. Antimony and bismuth compounds in oncology//Critical Reviews in Oncology // Hematology. 2002. V. 42. P. 217-224.

52. Van Hinsberg V. J., Schumacher J. C. Using estimated thermodynamic properties to model accessory phases: the case of tourmaline // J. metamorphic Geol. 2007. V. 25. P. 769-779.

53. Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L., Nuttall R. L. The NBS tables of chemical thermodynamic prop-

erties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. 11. Suppl. 2.

54. *Yang W. A., Rosenberg P. E.* The free energy of formation of datolite// American Mineralogist. 1995. V. 80. P. 576-584.

55. *Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V. 83. P. 27-118.

56. *Yurgenson G. A., Kononov O. V.* Sherlova Gora: a Deposit for Gemstones and Rare Metals // Sherlova Gora, Mineral-Almanac. V. 19. Issue 2. 2014. Famous Mineral Localities of Russia. Mineralogical Almanac Ltd 10896 W. Beloit Pl. Lakewood, CO 80227, USA. P. 12-93.

57. *Zheng B., Zhu Y., An F., Huang Q., Qiu T.* As-Sb-Bi-Au mineralization in the Baogutu gold deposit, Xinjiang, NW China // Ore Geology Reviews. 2015. V. 69. P. 17-32.

58. *Zhou H., Sun X., Fu Y., Lin H., Jiang L.* Mineralogy and mineral chemistry of Bi-minerals: Constraints on ore genesis of the Beiya giant porphyry-skarn gold deposit, southwestern China // Ore Geology Reviews. 2016. doi:10.1016/j.oregeorev.2016.06.008