

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

САНТАБАРБАРАИТ ИЗ КАМЫШ-БУРУНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, КРЫМ

© 2024 г. Д. чл. Ю. Д. Гриценко^{1, 2*}, Л. П. Огородова^{1**}, М. Ф. Вигасина¹,
Д. А. Ксенофонтов¹, С. К. Дедушенко³, Л. В. Мельчакова¹, И. П. Большиянов⁴

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, геологический факультет, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991, Россия

² Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049, Россия

⁴ Палеонтологический институт им. А. А. Борисяка РАН, Профсоюзная, 123, Москва, 117647, Россия

* e-mail: ygritsenko@rambler.ru

** e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию: 12.03.2024

После доработки: 08.04.2024

Принята к публикации: 10.04.2024

В образцах из Камыш-Бурунского месторождения (Керченский железорудный бассейн, Крым) изучен сантабарбарайт состава $(\text{Fe}_{2.74}^{3+}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03})_{\Sigma=3.00}(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57} \times 5.02\text{H}_2\text{O}$, образующий полные и частичные псевдоморфозы по кристаллам вивианита. Комплексное физико-химическое исследование проведено методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового и термического анализов, ИК и мёсбауэровской спектроскопии. На микрокалориметре Кальве методом растворения в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ получены первые данные по энтальпии образования изученного сантабарбарайта $(-4849 \pm 12 \text{ кДж/моль})$ и сантабарбарайта идеального состава $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $(-4900 \pm 12 \text{ кДж/моль})$; для них оценены значения энтропии $(489 \text{ и } 494 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)})$ и энергии Гиббса образования $(-4223 \pm 12 \text{ и } -4257 \pm 12 \text{ кДж/моль})$ соответственно. Расчет энергии Гиббса реакций окисления вивианита подтвердил возможность образования сантабарбарайта непосредственно по вивианиту, без образования на промежуточной стадии метавивианита.

Ключевые слова: сантабарбарайт, метавивианит, мёсбауэровская спектроскопия, ИК спектроскопия, термический анализ, электронно-зондовый анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энергия Гиббса, Камыш-Бурунское месторождение
DOI: 10.31857/S086960552340340048

ВВЕДЕНИЕ

Сантабарбарайт — рентгеноаморфный минерал с идеализированной формулой $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Pratesi et al., 2003). Он давно известен в окисленных железных руд³х Керченского бассейна в Крыму, где псевдоморфно замещает вивианит (Чуканов, 2005). Псевдоморфозы по друзам вивианита описывались под названием «оксикерченит», а массивные и порошковатые разновидности этого минерала известны под названием «босфорит». Как самостоятельный минеральный вид сантабарбарайт был описан и утвержден Комиссией по новым минералам ММА только в 2003 году на образцах из рудников Санта Барбара, Кастельнуово де Саббиони, Каврилья, в провинции Ареццо, область Тоскана,

Италия (Pratesi et al., 2003). Химическая формула сантабарбараита аналогична формуле алланпрингита, обнаруженного в 1999 году в Германии, изученного в работе (Kolitsch et al., 2006) и утвержденного ММА в 2004 году. По мнению исследователей, моноклинный алланпрингит может рассматриваться как полиморфная модификация аморфного сантабарбараита. Последний является фосфатным аналогом рентгено-аморфного минерала феррисимплезита $\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. История находок сантабарбараита в России подробно описана в опубликованных работах (Чуканов, 2005; Пономарев и др., 2017). Обнаруженные в начале прошлого века на Керченском полуострове водные фосфаты двух и трехвалентного железа были названы керченитами (Попов, 1938). Конечный продукт окисления керченского вивианита — аморфный водный фосфат трехвалентного железа, называемый ранее оксикерченитом (Пономарев и др., 2017), идентичен сантабарбараиту.

Сантабарбараит образует псевдоморфозы по кристаллам вивианита $\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в процессе его окисления. Некоторыми авторами отмечается образование промежуточных фаз, в том числе метавивианита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Попов, 1938; Чуканов, 2005; Prot et al., 2021), однако убедительных доказательств этому не приводится.

Сантабарбараиту посвящено всего несколько статей. В работе (Pratesi et al., 2003) методами термического анализа, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии XANES изучен сантабарбараит из Италии (Вальдарно, Тоскано) и Австралии (водопад Ваннон, Виктория). В работе (Frost et al., 2016) методами термогравиметрии, ИК и КР спектроскопии исследован образец из Италии. В работе (Пономарев и др., 2017) теми же методами изучен сантабарбараит из зоны окисления Меднорудянского месторождения (Средний Урал). В публикации (Fagel et al., 2005) приведены ИК спектры вивианита и сантабарбараита из донных отложений озера Байкал.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию сантабарбараита. Она продолжает серию физико-химических исследований природных водо- и гидроксилсодержащих фосфатов различного генезиса с широким катионным составом: Na, Ca, Mg, Cu, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al (Ogorodova et al., 2017; Огородова и др., 2018а, б; 2020; 2022; Гриценко и др., 2022; 2023). Подобные исследования для крымского сантабарбараита проводятся впервые.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИИ

В качестве объекта исследования был выбран образец сантабарбараита из Камыш-Бурунского месторождения (Керчь, Крым). История геологического изучения керченских железорудных месторождений и многочисленных минералов фосфатов железа насчитывает уже несколько столетий. В первых описаниях руд из окрестностей сел Камыш-Бурун и Яныш-Такил, сделанных К. Габлицем и П. С. Палласом в 1795 г., отмечались оолитовое («гороховое») строение железной руды, присутствие в ней «синей вохры» (т. е. вивианита) и остатков ископаемой фауны. Добыча руды на месторождениях Керченского бассейна началась в конце XIX века. В 1994 году она была полностью прекращена. Основные рудные запасы Керченского железорудного бассейна сосредоточены в шести крупных мульдах: Камыш-Бурунской, Эльтиген-Ортельской, Акманайской, Чегене-Салынской, Катерлизской и Кыз-Аульской.

Керченский железорудный бассейн объединяет несколько месторождений осадочных оолитовых железных руд, приуроченных к крупным мульдам широтного простирания протяженностью до 40 км и шириной от 1.5 до 13 км. Железные руды практически всех мульд можно наблюдать в обнажениях вдоль побережья Керченского пролива и Азовского моря (Юрк и др., 1960).

Железорудный горизонт приурочен к морским отложениям плиоцена и представлен пологозалегающими пластами песчано-глинистых киммерийских пород с оолитовыми железными рудами, которые подстилаются известняками и глинами и перекрываются песчанистыми породами. Мощность рудных залежей от 0.5 м в краевых и до 40 м в центральных частях мульды. В составе рудного горизонта выделяются: а) первичные руды (табачные и карбонатные), б) вторичные руды (коричневые), образовавшиеся

при окислении табачных руд, и конкреционные, которые образовались при окислении карбонатных руд; в) икряные руды, залегающие среди табачных и коричневых руд и

являющиеся результатом их перемиыва в бассейне осадконакопления (Малаховский, 1956).

Табачные руды, характерные для нижних и относительно глубоко залегающих частей рудного пласта, образовались при диагенетическом преобразовании материала, поступившего в опресненные лагуны с суши вместе с органическим веществом. Табачные руды представляют собой плотные оолитовые породы и состоят в основном из Fe-, Mn- силикатов и карбонатов, гётита, а также содержат вивианит, реже анапаит. Оолиты сложены чередующимися слоями с преобладанием силикатного и гётитового состава. Вторичные (коричневые) руды образовались за счет табачных руд при их окислении. Главную роль в составе коричневых руд играет гётит (Малаховский, 1956). Икраные руды получили своё название из-за внешнего сходства с черной икрой. Как правило, они образовывались в перемещающейся в периоды регрессий прибойной зоне киммерийских лагун путем перестроения оолитов с их дроблением и окатыванием. По внешнему виду — это черные или буровато-черные рыхлые или слабо сцементированные массы, в составе которых оолиты по объему резко преобладают над цементом. Они залегают среди табачных или коричневых руд и связаны с ними постепенными переходами.

Среди табачных руд наиболее типичны находки вивианита, в то время как сантабарбарит обнаруживается в основном в сильно окисленных вторичных рудах.

Кристаллизация вивианита проходила в полостях внутри конкреций, в раковинах моллюсков, а также на контакте с плотными серовато-зелеными конкрециями сидерита. Наиболее крупные линзовидные полости с друзами вивианита, достигающие 30—40 см в длину, возможно, первоначально образовывались как газовые пузыри в результате разложения органических остатков в иле древнего Киммерийского моря (Чуканов, 2005). Возможно, вивианит образовывался при взаимодействии сидерита из конкреций с фосфорной кислотой, просачивавшейся через железорудные толщи.

Одним из продуктов окисления вивианита является метавивианит с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_i^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Впервые метавивианит был найден и описан как новый минерал (триклинный диморф вивианита) в пегматите на руднике Биг Чиф (Глендейл, Южная Дакота, США) в виде мельчайших кристалликов в ассоциации с крыжановскитом и трифилином (Ritz et al., 1974). В Керченском железорудном бассейне метавивианит часто обогащен марганцем. В образцах из Керченского железорудного бассейна метавивианит был диагностирован рентгенографически (Чуканов, 2005). Он встречается в виде корок и сталактитоподобных образований длиной до 5 см в крупных линзовидных полостях в табачных рудах, образует плотные порошковатые агрегаты насыщенного синего цвета, иногда слагает большую часть радиальных агрегатов или их центральные части.

Сантабарбарит известен только в глубоко окисленных коричневых рудах, где он нередко сопровождается гидроксидами железа и марганца, митридатитом и гипсом. Замещающий вивианит, сантабарбарит наследует все морфологические особенности его агрегатов (Чуканов, 2005). Сантабарбарит, заместивший кристаллический вивианит, обычно имеет плотное сложение и блестящую поверхность агрегатов и коричневый цвет разных оттенков — от желто-коричневого до шоколадного и печеночно-бурого. Псевдоморфозы по порошковатому вивианиту имеют вид охряно-желтых или бурых рыхлых масс.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Изученные нами образцы сантабарбарита были отобраны в 2008 году на восточном борту карьера А Камыш-Бурунского месторождения. В борту карьера, на высоте один метр выше уровня воды обнажается слой окисленных коричневых оолитовых руд, содержащих отдельные мелкозернистые плотные конкреции зеленовато-серого сидерита, по верхнему контакту которых развиты вытянутые уплощенные полости до 40 см в поперечнике, содержащие радиально-лучистые и сноповидные агрегаты пластинчатых кристаллов сантабарбарита охряно-коричневого цвета, наросшие на тонкую корку сидерита черного цвета с синеватым отливом (рис. 1). В редких случаях в западной



Рис. 1. Уплощенная полость с радиально-лучистыми и сноповидными агрегатами пластинчатых кристаллов сантабарбарайта охряно-коричневого цвета, наросших на тонкую корку сидерита черного цвета с синеватым отливом среди окисленных коричневых руд.

а — положение полостей с сантабарбарайтом *in situ* в борту карьера; б — увеличенный фрагмент фото а; в-сферолитовые и сноповидные агрегаты сантабарбарайта; г — сноповидные агрегаты сантабарбарайта. Восточный борт карьера А, Камыш-Бурунское месторождение, Керчь. Фото: А. А. Околотков.

Fig. 1. A flattened cavity with radiated and sheaf-shaped aggregates of lamellar crystals of ochre-brown santabarbarite, overgrown on a thin crust of black siderite with a bluish tint among oxidized brown ores.

а — position of cavities with santabarbarite *in situ* on the side of the quarry; б — enlarged fragment of photo а; в-spherulitic and sheaf-shaped aggregates of santabarbarite; г — sheaf-shaped aggregates of santabarbarite. Eastern side of the quarry А, Kamysh-Burunskoye deposit, Kerch. Photo by А. А. Okolotkov.

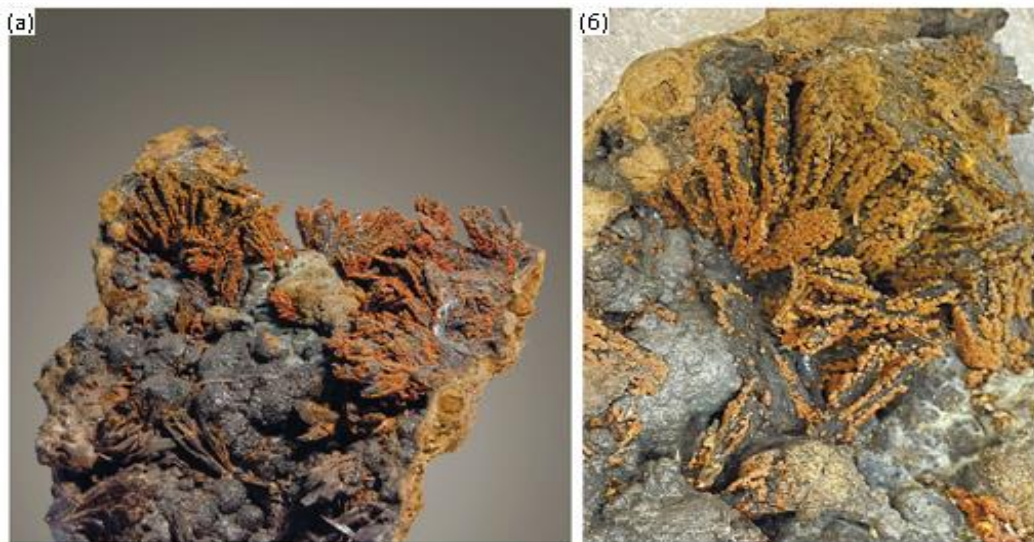


Рис. 2. Частичная псевдоморфоза сантабарбарита (охряно-бурый) по пластинчатым кристаллам вивианита (темно-синий до черного) на корке сидерита (черный с синеватым отливом), покрывающем оолитовые окисленные руды (бурый). а — ширина поля зрения 5 см; б — увеличенный фрагмент рис. а.

Fig. 2. Partial pseudomorphosis of santabarbarite (ochre-brown) on plate-like crystals of vivianite (dark blue to black) on a siderite crust (black with a bluish tint) covering oolitic oxidized ores (brown).

а — field of view width is 5 cm; б — enlarged fragment of Fig. a.

части карьера А и в карьере В среди окисленных и табачных руд встречаются полости, содержащие частичные псевдоморфозы сантабарбарита по пластинчатым кристаллам вивианита (рис. 2), друзовые, радиально-лучистые и сталактитоподобные агрегаты пластинчатых кристаллов вивианита, а также голубые и ярко синие порошковатые агрегаты вивианита более поздних генераций. Западнее в карьере Е встречается, в основном, вивианит, редко — метавивианит, диагностированный нами рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами; сантабарбарит здесь установлен не был.

Для физико-химического изучения были отобраны однородные фрагменты псевдоморфоз сантабарбарита по крупным кристаллам вивианита из друзовых агрегатов, извлеченных из описанных выше полостей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенографическое изучение выполнено на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым монохроматором Ge (III), обеспечивающим строго монохроматическое Cu-K α -излучение ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2Θ с шириной канала 0.02° .

ИК-спектроскопическое исследование проведено на Фурье-спектрометре ФСМ-1201, точность определения волновых чисел $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ при накоплении по 20 сканированиям в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, нанесенной на пластинку KBr.

Термический анализ минерала осуществлен на дериватографе Q — 1500D (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 800°C со скоростью нагревания $20^\circ/\text{мин}$,

масса образца составляла 192.0 мг.

Гамма-резонансное исследование выполнено на мёссбауэровском спектрометре MS-1104Em (Россия) с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ активностью 0.10 ГБк. Моделирование спектра осуществлялось с применением российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru). Изомерные сдвиги представлены относительно сдвига α -железа при комнатной температуре.

Химический состав минерала определен на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL Ltd., Japan) с W термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Обработка данных была проведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

Термохимическое исследование проведено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана—Кальве Setaram (Франция) методом растворения в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с использованием термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов. Эксперименты были выполнены методом «сброса» образцов массой 4—8 ($\pm 2 \cdot 10^{-2}$) мг от комнатной температуры в калориметр с расплавом — растворителем, находящимся при $T = 973$ К. Зарегистрированный в ходе опыта тепловой эффект был суммой приращения энтальпии образца [$H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К})$] и энтальпии его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})$. При осуществлении 6—8 экспериментов в одной порции расплава (30—35 г) соотношение растворенное вещество — растворитель соответствовало бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Для калибровки микрокалориметра использовалось эталонное вещество — платина, величина приращения энтальпии которой [$H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К})$] заимствовалась в (Robie, Hemingway, 1995).

Исследования на мёссбауэровском спектрометре MS1104Em проводились на кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСИС, исследования на прочем аналитическом оборудовании — на геологическом факультете МГУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенография. Порошковая рентгенограмма изученного образца не содержит выраженных пиков, что характерно для аморфных фаз, в том числе и для сантабарбарайта (Pratesi et al., 2003).

ИК спектроскопия. Спектр инфракрасного поглощения изучаемого образца сантабарбарайта (рис. 3а) имеет простую форму, характерную для водосодержащего вещества, находящегося в аморфном состоянии. Очень интенсивная широкая полоса с максимумом поглощения при 3250 см^{-1} относится к валентным колебаниям О—Н связей в молекулах воды и в отдельных гидроксильных группах; полоса поглощения при 1637 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O ; интенсивная нерасщепленная полоса в диапазоне $840—1260 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1030 см^{-1} относится

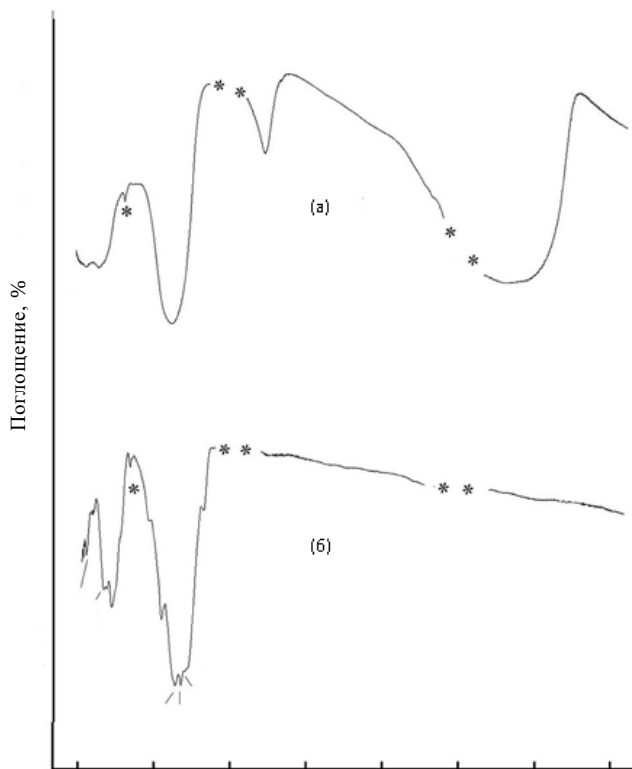


Рис. 3. Спектры инфракрасного поглощения: изученного сантабарбарайта (а) и продуктов его нагревания до 800 °С (б).

** — область поглощения вазелинового масла.

Fig. 3. IR spectra of studied santabarbarait (a) and products of its heating to 800 °C (б).

к валентным симметричным и асимметричным колебаниям анионов $(\text{PO}_4)^{3-}$; слабо расщепленная полоса поглощения в спектральной области ниже 700 см^{-1} с максимумами при 468 и 550 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям PO_4 -тетраэдров. В целом, полученный спектр ИК поглощения идентичен спектру сантабарбарайта из зоны окисления Меднорудянского месторождения, Урал (Пономарев и др., 2017).

Термический анализ. Кривые нагревания изученного сантабарбарайта, представленные на рис. 4, идентичны таковым для образца из Меднорудянского месторождения (Пономарев и др. 2017). На термогравиметрических кривых ТГ и ДТГ наблюдается два этапа потери массы: в интервале $60\text{—}300 \text{ °C}$ с максимумом при $\sim 150 \text{ °C}$ и в интервале $300\text{—}800 \text{ °C}$ с максимумами при ~ 375 и $\sim 420 \text{ °C}$. Первый диапазон температур соответствует удалению молекулярной воды, второй — удалению оставшейся воды и ОН-групп. Суммарная потеря массы составила 23.5 мас. %. Кривая ДТА зафиксировала два эндотермических эффекта, связанных с процессами дегидратации и дегидроксилирования сантабарбарайта и экзотермические эффекты в интервале $630\text{—}800 \text{ °C}$.

На ИК спектре образца после нагревания до 800 °C (рис. 3б) зарегистрировано полное отсутствие в нем воды и гидроксильных групп, а также присутствие вновь образованной фазы $\text{Fe}_3^+ \text{O}_3(\text{PO}_4)$, спектр которой согласуется со спектром № P490 минерала граттароланита из рудника Санта-Барбара, Италия (Chukanov, Chervonnyi, 2016). Наличие в спектре расщепленных линий поглощения указывает на то, что образовавшееся вещество кристаллическое, а не аморфное. Полоса поглощения с максимумами при 1100 , 1057 и 1020 см^{-1} соответствует расщепленной трижды вырожденной

моде валентных колебаний PO_4 -тетраэдров, что указывает на понижение симметрии тетраэдров в структуре граттаролаита; компонента с максимумом при 931 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям тетраэдров; дублет при 569 и 600 см^{-1} соответствует расщепленной трижды вырожденной моде деформационных колебаний; низкочастотная полоса поглощения при 430 см^{-1} приписывается дважды вырожденной деформационной моде колебаний.

Рентгенограмма образца, прокаленного при $850\text{ }^\circ\text{C}$, содержит рефлексы трех фаз, соответствующих гематиту (карточка № 01-089-0597), родоликоиту FePO_4 (карточка № 00-050-1635) и граттаролаиту $\text{Fe}^{3+}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (карточка № 00-050-1634), диагностированных в соответствии с базой данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013).

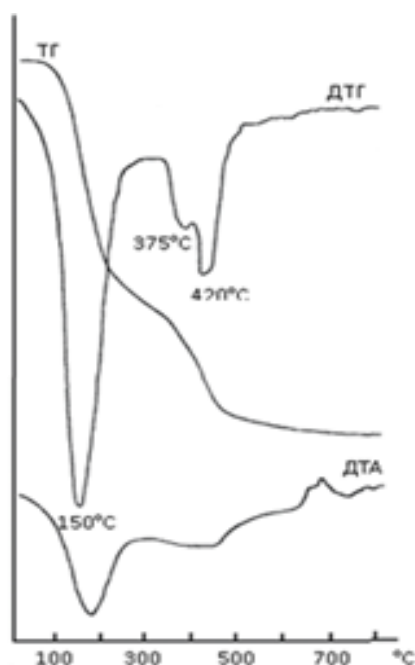


Рис. 4. Кривые нагрева изученного сантабарбарайта.
 Fig. 4. Heating curves of studied santabarbarite.

Мёссбауэровская спектроскопия. Мёссбауэровский спектр образца сантабарбарайта, полученный при комнатной температуре (рис. 5), представляет собой две уширенные линии одинаковой интенсивности и полуширины. Аналогичный спектр был получен в работе (Платонов и др., 1972) для оксикерченита (после 2003 года — сантабарбарайт); авторами было установлено, что в этом минерале железо присутствует только в степени окисления +3 и находится в искаженных октаэдрических позициях. В этой же работе отмечалось, что в структуре вивианита, в результате окисления которого образуется сантабарбарайт, присутствуют два типа Fe-октаэдров с различным составом лигандов — $\text{Fe}^{3+}(1)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Fe}^{3+}(2,3)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, причем последние октаэдры спарены по ребру O–O. Кристаллическим аналогом аморфного сантабарбарайта является минерал алланпрингит (Kolitsch et al., 2006). В его структуре трехвалентное железо присутствует в трех кристаллографических позициях в равных количествах. На основании результатов исследований, изложенных в работах

(Платонов и др., 1972; Kolitsch et al., 2006), полученный спектр исследованного в настоящей работе образца сантабарбарайта был описан двумя дублетами с соотношением интенсивностей 1:2 и равными изомерными сдвигами. Такая модель привела к хорошему результату: ^{57}Fe $IS_{\alpha-\text{Fe}} = 0.39(1) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, ^{57}Fe $QS_1 = 0.56(4) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $FWHM_1 = 0.38 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, ^{57}Fe $QS_2 = 0.87(2) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $FWHM_2 = 0.58 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $\chi^2 = 1.1(1)$. Разные квадрупольные расщепления можно объяснить разным составом лигандов в полиэдре $\text{Fe}^{3+}(1)$, с одной стороны, и в паре одинаковых по составу полиэдров $\text{Fe}^{3+}(2)$ и $\text{Fe}^{3+}(3)$ — с другой. Полученные данные подтверждают, что в изученном образце сантабарбарайта все железо находится в степени окисления +3. Признаки магнитных взаимодействий в веществе не зафиксированы.

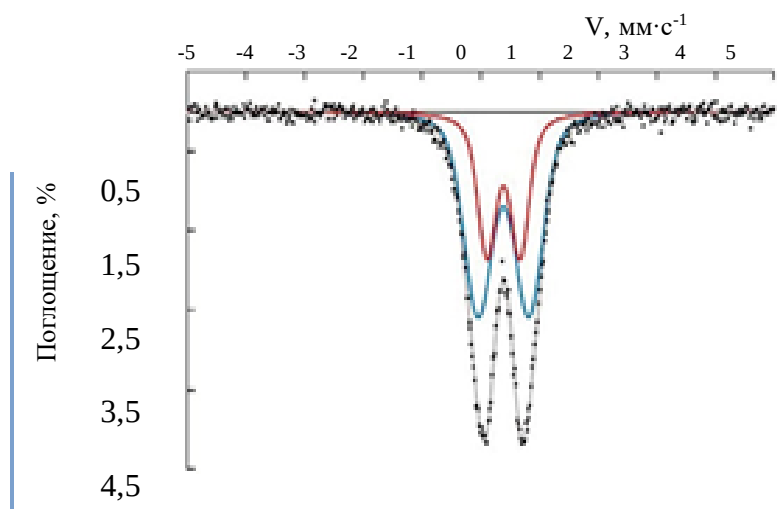


Рис. 5. Мёссбауэровский спектр изученного сантабарбарайта при комнатной температуре. Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — результирующий спектр.

Fig. 5. Mössbauer spectrum of studied santabarbarite at room temperature. Dots show experimental data, solid line shows the resulting spectrum.

Химический состав. В составе изученного сантабарбарайта (табл. 1) установлены примеси калия и натрия (до 1.2 мас. % Na_2O и до 0.4 мас. % K_2O). Подобные содержания щелочных элементов описаны в образцах сантабарбарайта из Меднорудянского месторождения на Среднем Урале (Пономарев и др., 2017). В образцах из Италии и Австралии, описанных в работе (Pratesi et al. 2003), отмечается также присутствие незначительных количеств Ca , Mg , Mn .

Таблица 1. Содержание основных компонентов (мас. %) в изученном образце сантабарбарайта по данным электронно-зондового анализа

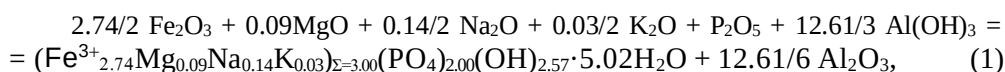
Table 1. Contents of main components (wt. %) of studied santabarbarite sample according to electron probe data

№	Na_2O	K_2O	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	Сумма
1	1.15	0.28	0.74	47.22	30.84	80.23
2	1.16	0.25	0.67	46.68	30.15	78.91
3	0.88	0.40	0.65	46.82	30.31	79.06
4	0.94	0.40	1.04	46.10	30.93	79.41
5	0.64	0.37	0.85	46.49	20.06	78.41
Среднее	0.95	0.34	0.79	46.66	30.46	79.20

На основании результатов электронно-зондового микроанализа (средние значения из 5 измерений), термического анализа и мёссбауэровской спектроскопии была рассчитана химическая формула изученного сантабарбарайта ($\text{Fe}_{2.74}^{3+}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03}\text{O}_{13.00}(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O}$, расчет проводился на сумму катионов, равную 5 атомам на формулу. Полученная формула близка к идеальной формуле сантабарбарайта $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Термохимическое исследование. Среднее из 7 экспериментов значение измеренного на микрокалориметре Кальве суммарного теплового эффекта [$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$] составило $1263.0 \pm 11.2\text{ Дж/г} = 610.9 \pm 5.4\text{ кДж/моль}$ ($M = 483.69\text{ г/моль}$), погрешности определены с вероятностью 95 %.

С использованием полученных калориметрических данных и реакций (1), (4) и уравнений (2), (3), (5) и (6) была рассчитана энтальпия образования из элементов изученного образца сантабарбарайта:



$$\Delta_{\text{р-ции}(1)} H^0(298.15\text{ K}) = 2.74/2 \Delta_f H^0 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.09 \Delta_f H^0 \text{ MgO} + 0.14/2 \Delta_f H^0 \text{ Na}_2\text{O} + \\ + 0.03/2 \Delta_f H^0 \text{ K}_2\text{O} + \Delta_f H^0 \text{ P}_2\text{O}_5 + 12.61/3 \Delta_f H^0 \text{ Al}(\text{OH})_3 - \\ - \Delta_f H^0 (\text{Fe}_{2.74}^{3+}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03}\text{O}_{13.00}(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O} - 12.61/6 \Delta_f H^0 \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ изуч. сантабарбарайт} = \Delta_{\text{р-ции}(1)} H^0(298.15\text{ K}) + \\ + 2.74/2 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.09 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ MgO} + 0.14/2 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ Na}_2\text{O} + \\ + 0.03/2 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ K}_2\text{O} + \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ P}_2\text{O}_5 + \\ + 12.61/3 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ Al}(\text{OH})_3 - 12.61/6 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad (3)$$

и сантабарбарайта идеального состава:



$$\Delta_{\text{р-ции}(4)} H^0(298.15\text{ K}) = 3/2 \Delta_f H^0 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \Delta_f H^0 \text{ P}_2\text{O}_5 + 13/3 \Delta_f H^0 \text{ Al}(\text{OH})_3 - \\ - \Delta_f H^0 \text{ Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 13/6 \Delta_f H^0 \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad (5)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ сантабарбарайт} = \Delta_{\text{р-ции}(4)} H^0(298.15\text{ K}) + 3/2 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \\ + \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ P}_2\text{O}_5 + 13/3 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ Al}(\text{OH})_3 - 13/6 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad (6)$$

где $\Delta H = [H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})]$ — термохимические данные для оксидов железа, фосфора, алюминия, магния, натрия, калия и гидроксида алюминия (табл. 2); $\Delta_fH^0(298.15\text{ K})$ — значения энтальпий образования из элементов компонентов реакций (1) и (4) (табл. 2), взятые из справочного издания (Robie, Hemingway, 1995). Расчет энтальпии образования сантабарбарайта идеального состава проводился с использованием пересчитанных на его молекулярную массу ($M = 498.58\text{ г/моль}$) calorиметрических данных для изученного природного образца. Полученные данные по $\Delta_fH^0(298.15\text{ K})$ приведены в табл. 3.

Таблица 2. Термохимические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энтальпий образования сантабарбарайта и метавивинита

Table 2. Thermochemical data (kJ/mol) used in the calculation of enthalpy of the formation of santabarbarait and metavivianite

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_fH^0(298.15\text{ K})^*$
Na ₂ O (к.)	$-111.8 \pm 0.8^{2*}$	414.8 ± 0.3
K ₂ O (к.)	$-193.7 \pm 1.1^{2*}$	363.2 ± 2.1
MgO (периклаз)	$36.38 \pm 0.49^{3*}$	601.6 ± 0.3
FeO (к.)	$-60.5 \pm 2.4^{4*}$	272.0 ± 2.1
Al ₂ O ₃ (корунд)	$107.38 \pm 0.59^{5*}$	1675.7 ± 1.3
Fe ₂ O ₃ (гематит)	$171.6 \pm 1.9^{6*}$	826.2 ± 1.3
Al(OH) ₃ (гиббсит)	$172.6 \pm 1.9^{7*}$	1293.1 ± 1.2
P ₂ O ₅ (к.)	$-326.48 \pm 1.21^{8*}$	$1504.90.5$

* Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995); ^{2*} — по данным (Kiseleva et al., 2001); ^{3*,5*,6*} — рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15)]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})$: ^{3*} (Navrotsky, Coons, 1976); ^{5*} (Ogorodova et al., 2003), ^{6*} (Киселева, 1976); ^{4*} — по данным (Огородова и др., 2005); ^{7*} — по данным (Огородова и др., 2011); ^{8*} — по данным (Ushakov et al., 2001).

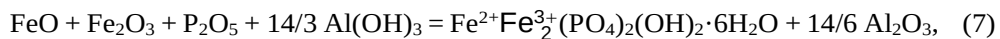
Таблица 3. Термодинамические свойства водных фосфатов железа из окисленных руд Камыш-Бурунского месторождения (Крым) при $T = 298.15\text{ K}^*$

Table 3. Thermodynamic properties of hydrous iron phosphates from oxidized ores of the Kamysh-Burun deposit, Crimea at $T = 298.15\text{ K}$

Минерал	$-\Delta_fH^0$, кДж/моль	$S^{0,2*}$, Дж/(моль · К)	$-\Delta_fG^{0,3*}$, кДж/моль
Вивинит ^{4*} $\text{Fe}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5119 ± 19	571	4439 ± 19
$\text{Fe}^{2+}_{2.32}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Mg}_{0.35}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_{0.33} \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$	5217 ± 11	558	4540 ± 11
Метавивинит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4967 \pm 16^{5*}$	520	4309 ± 16
Сантабарбарайт $(\text{Fe}^{3+}_{2.74}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03})(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O}$	$4849 \pm 12^{6*}$	489	4223 ± 12
$\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$4900 \pm 12^{7*}$	494	4257 ± 12

* Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок; ^{2*} — оценено по методу Латимера; ^{3*} — рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \cdot \Delta_f S^0$; ^{4*} — по данным (Ogorodova et al., 2017); ^{5*} — оценено в настоящей работе по калориметрическим данным для природного образца вивианита (Ogorodova et al., 2017); ^{6*} — получено в настоящей работе методом калориметрии растворения; ^{7*} — рассчитано в настоящей работе с использованием калориметрических данных для природного образца сантабарбарайта.

В табл. 3 также приведены термодинамические свойства других водных фосфатов железа из окисленных руд Камыш-Бурунского месторождения (Крым): вивианита реального и идеального составов, полученные нами ранее (Ogorodova et al., 2017), и метавивианита, оцененные в настоящей работе. Энтальпия образования метавивианита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была рассчитана по реакции (7), аналогичной использованной нами ранее при изучении вивианита, содержащего железо в степени окисления 2+ (Ogorodova et al., 2017), и уравнениям (8) и (9):



$$\Delta_{\text{р-ции}(7)} H^0(298.15 \text{ K}) = \Delta_f H \text{FeO} + \Delta_f H \text{Fe}_2\text{O}_3 + \Delta_f H \text{P}_2\text{O}_5 + 14/3 \Delta_f H \text{Al}(\text{OH})_3 - \\ - \Delta_f H \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 14/6 \Delta_f H \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (8)$$

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{метавивианит} = \Delta_{\text{р-ции}(7)} H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{FeO} + \\ + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{P}_2\text{O}_5 + 14/3 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - \\ - 14/6 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3. \quad (9)$$

Величина $\Delta_f H \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получена пересчетом калориметрических данных по растворению природного вивианита (Ogorodova et al., 2017) на молекулярную массу метавивианита ($M = 499.59 \text{ г/моль}$), термохимические данные для других компонентов реакции (7) приведены в табл. 2.

Расчет величин стандартной энтропии $S^0(298.15 \text{ K})$ (табл. 3) проводили по методу Латимера с учетом усредненных значений энтропий, приходящихся на катионы и анионы в твердых веществах, и энтропийного вклада кристаллизационной воды (Наумов и др., 1971). Значения энтропии образования $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$ рассчитывали с использованием справочных данных (Robie, Hemingway, 1995) для составляющих минералы элементов. По полученным в настоящей работе термодинамическим данным были рассчитаны величины энергии Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$, также представленные в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

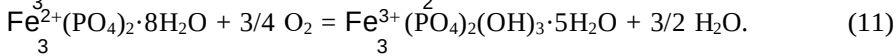
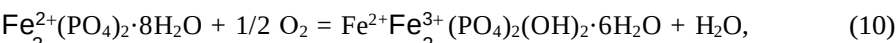
Механизмы окисления вивианита и образования сантабарбарайта рассмотрены в целом ряде работ. Существует несколько гипотез, объясняющих процесс формирования сантабарбарайта. Н. В. Чуканов и соавторы (Chukanov et al., 2012) утверждают, что естественное низкотемпературное окисление вивианита приводит к серии превращений $\text{вивианит} \rightarrow \text{частично окисленный вивианит} \rightarrow \text{метавивианит} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ — аналог метавивианита $\rightarrow$ сантабарбарайт, обосновывая данное утверждение сходством кристаллических структур минералов (за исключением сантабарбарайта), облегчающим превращения. В этой работе изучались однородные кристаллы метавивианита. Механизм его образования и взаимоотношения фаз не анализировались. Существование нескольких промежуточных соединений с различным соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ описано в работе (Попов, 1938), образование промежуточной триклинной фазы — метавивианита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — в работах (Чуканов, 2005; Prot et al., 2021). Ряд исследователей полагает, что кристаллический вивианит окисляется до рентгеноаморфного состояния (сантабарбарайта), не проходя через состояние метавивианита (Dormann, Poullen, 1980; Dormann et al., 1982; Vagel et al., 2005; Rothe et al., 2014; Пономарев и др., 2017; Bae et al., 2018; Chiba et al., 2020). В работе (Miot et al., 2009) была исследована

трансформация вивианита под воздействием железоокисляющего бактериального штамма *BoFeN1* в присутствии растворенного двухвалентного железа. Вивианит сначала превращается в зеленоватую фазу, состоящую преимущественно из аморфного смешанновалентного Fe-фосфата, затем осадок постепенно становится оранжевым, а конечный продукт окисления представляет собой аморфный фосфат трехвалентного железа (сантабарбарайт). В работах (Sameshina et al., 1985; Mengmeng et al., 2021) показано, что в процессе окисления вивианит может заместиться как метавивианитом, так и сантабарбарайтом в природных условиях.

В керченском железорудном бассейне вивианит образуется в восстановительных условиях. Об этом свидетельствует описанные в работе (Чуканов, 2005) бесцветные прозрачные кристаллы вивианита, которые наблюдались при вскрытии полостей и буквально на глазах окрашивались в темно-синий или темно-зеленый цвет. Соотношение $Fe^{3+}/Fe^{3+}+Fe^{2+}$ в частично окисленном вивианите, изученном в работе (Ogorodova et al., 2017), по данным мёссбауэровской спектроскопии составляет 0.12, реальная формула такого вивианита соответствует $Fe_{2.32}^{2+}Fe_{0.33}^{3+}Mg_{0.35}(PO_4)_2(OH)_{0.33} \cdot 7.67H_2O$.

Поскольку прямые геологические наблюдения не позволили сделать однозначный вывод о механизме и стадийности преобразования вивианита в сантабарбарайт, были проведены термодинамические расчеты для различных стадий реакций окисления вивианита.

На основании термодинамических данных табл. 3 были рассчитаны энергии Гиббса реакций окисления вивианита с образованием метавивианита (реакция (10)) и сантабарбарайта (реакция (11)):



Значительно более отрицательное значение $\Delta_{p-ции(11)} G^0(298.15\text{ K}) = -174\text{ кДж}$ по сравнению с $\Delta_{p-ции(10)} G^0(298.15\text{ K}) = -114\text{ кДж}$ свидетельствует о том, что более предпочтительна вторая реакция. Это согласуется с предположением о непосредственном замещении вивианита сантабарбарайтом, основанном на макро- и микроскопических наблюдениях отсутствия метавивианита в природной ассоциации Меднорудянского месторождения (Пономарев и др., 2017).

В изученных керченских образцах, как видно на рис. 2, сантабарбарайт развивается непосредственно по кристаллам вивианита. Образования сантабарбарайта по метавивианиту нами обнаружено не было. Метавивианит был диагностирован только в найденном в карьере Е мелкозернистом ярко-синем порошковатом агрегате, где он образует тесные сростания с вивианитом. Визуально отличить вивианит от метавивианита не представляется возможным. Диагностика метавивианита была проведена методом рентгенофазового анализа (табл. 4), который позволил с уверенностью отличить метавивианит от вивианита. Отсутствие желтых и оранжевых оттенков в цвете агрегата свидетельствует об отсутствии в нем сантабарбарайта. Также метавивианит был диагностирован по спектрам ИК-поглощения в ассоциации с вивианитом. Метавивианит идентифицируется по смещенному относительно вивианита положению полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям (3164, 3480 плечо/3182, 3470 cm^{-1}) и либрационным колебаниям (792/807 cm^{-1}) воды и гидроксильных групп из октаэдрических лигандов ионов железа.

Таблица 4. Данные порошковой рентгенографии вивианита и метавивианита

Table 4. X-ray powder diffraction data of vivianite and metavivianite

Вивианит (ICDD № 01-080-9696)			Исследованный образец		Метавивианит (Chukanov et al., 2012)		
d, Å	I	hkl	d, Å	I	d, Å	I	hkl

			8.72	7	8.72	40	010
7.93	34	110	7.93	65			
			7.58	4	7.53	9	100
			6.98	16	6.95	100	1—10
6.74	100	020	6.72	96			
4.90	28	200	4.91	100	4.93	32	110
4.56	13	001	4.54	9			
4.35	5	—111	4.35	5	4.35	19	020, 0—11
4.08	11	130	4.07	11	4.21	12	—101
3.963	0	220	3.966	2	3.983	8	2—10
3.847	21	—201	3.857	22			
					3.804	34	—111, 1—11, 011
3.649	5	111	3.631	4	3.658	11	101
					3.453	2	0—21
3.340	2	—221	3.339	3			
					3.319	2	1—21, 120
3.211	33	—131	3.202	22			
3.175	3	310	3.178	10			
					3.060	23	1—30, 111
2.962	16	—311	2.975	50	2.974	24	1—21
2.776	4	240	2.767	5	2.776	24	—221, 2—21
2.733	22	221	2.721	21			
2.709	17	041	2.699	10			
					2.679	12	1—31, 201, 0—31
2.642	10	330	2.640	15			

Таблица 4 (окончание)

Вивианит (ICDD № 01-080-9696)			Исследованный образец		Метавивианит (Chukanov et al., 2012)		
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
2.534	13	–241	2.530	10	2.589	3	3—20
					2.454	14	121, 2—31
					2.346	9	211, –301, –231
					2.315	8	1—40
2.280	4	002, 421	2.285	4			
2.196	10	151	2.226	11			
2.173	4	–222	2.187	8	2.184	8	3—21, 3—11, 1—41
					2.156	5	–112, 1—12
2.079	8	350	2.075	7	2.070	6	–331, 3—31
					2.004	4	221, 131
1.967	3	401	1.974	6			
					1.954	3	–122, 0—31
1.927	48	–332	1.928	7			
					1.919	6	112
1.896	45	202, –242	1.898	5	1.898	5	2—12, 411
1.889		421	1.885	4			
					1.857	4	–222, –1—32
					1.833	6	–401
					1.823	6	–302
					1.740	8	050, 1—42, 4—40
					1.714	5	–232, 410
1.673	0	–352	1.672	5			
1.652	1	242	1.651	3	1.650	6	032, 240, 3—22, 401
1.634	2	600	1.635	4	1.630	4	330, –151
1.600	4	–532, –551	1.601	4	1.591	2	–412
1.585	4	550	1.585	7			
					1.547	3	
					1.528	5	
					1.486	3	
					1.478	3	
					1.388	4	
1.366	1	442	1.360	5			

В Щелковском известняковом карьере (Московская область) были обнаружены пластинчатые кристаллы и порошковатые агрегаты метавивианита темно-синего цвета (устное сообщение И. В. Пекова). На наш взгляд, нельзя исключить вероятность

прямой кристаллизации метавивинита в более окислительных обстановках, а не в процессе окисления образовавшегося ранее вивинита. Синтез метавивинита из оксидов железа и фосфора в растворе был проведен и описан в работе (Chiba et al., 2020). Метавивинит был установлен нами в ассоциации с вивинитом в образцах из Керченского железорудного бассейна, однако механизм образования метавивинита и его генетическое взаимоотношение с вивинитом и сантабарбарайтом остались до конца не выясненным; сантабарбарайт, по нашим наблюдениям, образует частичные или полные псевдоморфозы по кристаллам вивинита.

Следует отметить, что в работах (Pratesi et al., 2003; Frost et al., 2016; Пономарев и др., 2017) указывалось на присутствие примесей K, Na, Ca, Mn, Zn, Mg в образцах сантабарбарайта из различных месторождений, содержание которых в исходном вивините часто было ниже предела обнаружения методами микронзондового анализа. Суммарное содержание Na_2O и K_2O в сантабарбарайте Меднорудянского месторождения во многих анализах превышает 0.6 мас. % (Пономарев и др., 2017), сантабарбарайт из Италии содержит существенную примесь марганца (2.23 мас. % Mn_2O_3), а из Австралии — кальция (2.93 мас. % CaO) (Pratesi et al., 2003). В изученном нами сантабарбарайте из Керчи содержание оксидов натрия и калия составляет 1—1.5 мас. % (табл. 1). Возможно, окисление вивинита и метавивинита и замещение их сантабарбарайтом в Керченском железорудном бассейне происходило при активном участии соленых морских вод. На Камыш-Бурунском месторождении участок, где наиболее широко распространен сантабарбарайт, расположен ближе всего к Керченскому проливу, всего около 1200 м от берега. Вода во всех железорудных карьерах Камыш-Бурунского месторождения высоко соленая, по составу близкая к морской.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Дедушенко С. К., Вяткин С. В., Ксенофонтов Д. А., Мельчакова Л. В., Огородова Л. П. As-содержащий фосфосидерит из Чили (район Копьяпо, Атакама) // Геохимия. **2022**. № 10. С. 1029—1036.

Гриценко Ю. Д., Огородова Л. П., Вигасина М. Ф., Дедушенко С. К., Вяткин С. В., Мельчакова Л. В., Ксенофонтов Д. А. Физико-химические характеристики железосодержащего лазулита из гранитных пегматитов Патомского нагорья, Иркутская область // Новые данные о минералах. **2023**. № 3. С. 63—73.

Киселева И. А. Термодинамические свойства и устойчивость пиропса // Геохимия. **1976**. № 6. С. 845—854.

Малаховский В. Ф. Геология и геохимия керченских железных руд и их важнейших компонентов. Киев: Изд-во АН УССР, **1956**. 193 с.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, **1971**. 239 с.

Огородова Л. П., Киселева И. А., Мельчакова Л. В. Термодинамические свойства биотита // ЖФХ. **2005**. № 9. С. 1569—1572.

Огородова Л. П., Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Спиридонов Э. М. Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита // ЖФХ. **2011**. № 9. С. 1609—1611.

Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Гриценко Ю. Д., Ксенофонтов Д. А. Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди — псевдомалахита // Геохимия. **2018a**. № 5. С. 485—489.

Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Ксенофонтов Д. А., Брызгалов И. А. Калориметрическое изучение природного анапайта // Геохимия. **2018b**. № 4. С. 402—406.

Огородова Л. П., Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Косова Д. А., Мельчакова Л. В., Фомина А. Д. Природные водные ортофосфаты магния — бобьерит и ковдорскит: ИК- и КР-спектроскопическое, термическое и термохимическое исследования // Геохимия. **2020**. № 2. С. 153—164.

Огородова Л. П., Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Вяткин С. В., Мельчакова Л. В., Ксенофонов Д. А. Энтальпия образования бразилианита (по калориметрическим данным) // Геохимия. **2022**. № 11. С. 1101—1108.

Платонов А. Н., Польшин Э. В., Таращан А. Н., Воробьев И. Б. Мёссбауэровская и оптическая спектроскопия железа в некоторых природных фосфатах / Минералогический сборник Львовского государственного университета им. Ив. Франко. Львов: Издательство ЛГУ, **1972**. № 26. С. 258—268.

Пономарев В. С., Ерохин Ю. В., Пеков И. В., Чуканов Н. В. Сантабарбарит из зоны окисления Меднорудянского месторождения — первая находка на Урале // Известия Уральского государственного университета. **2017**. № 4(48). С. 36—41.

Попов С. П. Минералогия Крыма. Москва-Ленинград: Издательство АН СССР, **1938**. 352 с.

Чуканов Н. В. Минералы Керченского железорудного бассейна в Восточном Крыму // Минералогический альманах. **2005**. Т. 8. С. 1—112.

Юрк Ю. Ю., Шнюков Е. Ф., Лебедев Ю. С., Кирпиченко О. Н. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, **1960**. 450 с.

Santabarbarite from Kamysh-Burunsky Iron Ore Deposit, Crimea

Yu. D. Gritsenko^{a, b*}, L. P. Ogorodova^{a**}, M. F. Vigasina^a, D. A. Ksenofontov^a,
S. K. Dedushenko^c, L. V. Melchakova^a, I. P. Bolshiyarov^d

^a Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

^b Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

^c NUST MISIS, Moscow, Russia

^d Borissiak Paleontological Institute RAS, Moscow, Russia

* e-mail: ygritsenko@rambler.ru

** e-mail: logor48@mail.ru

Santabarbarite of composition $(\text{Fe}_{2.74}^{3+}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03})_{\Sigma=3.00}(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O}$ forming complete and partial pseudomorphs on vivianite crystals was studied in samples from the Kamysh-Burun deposit (Kerch iron ore basin, Crimea). Its comprehensive physicochemical study was carried with use of powder X-ray diffraction, electron probe and thermal analyses, IR and Mössbauer spectroscopy. Using the Calvet microcalorimeter and the method of dissolution in a melt of $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ composition, the first data on enthalpy of the formation of studied santabarbarite (-4849 ± 12 kJ/mol) and santabarbarite of the ideal composition $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (-4900 ± 12 kJ/mol) were obtained; for them, entropies (489 and 494 J/(mol · K) and Gibbs energies of formation were calculated (-4223 ± 12 and -4257 ± 12 kJ/mol), respectively. Calculation of the Gibbs energy of vivianite oxidation reactions confirmed the preference for the formation of santabarbarite over vivianite bypassing intermediate stage of the metavivianite formation.

Keywords: santabarbarite, metavivianite, Mössbauer spectroscopy, IR spectroscopy, thermal analysis, electron probe analysis, Calvet microcalorimetry, enthalpy, Gibbs energy, Kamysh-Burun deposit

REFERENCES

Bae S., Sihm Y., Kyung D., Yoon S., Eom T., Kaplan U., Kim H., Schäfer T., Han S., Lee W. Molecular identification of Cr(VI) removal mechanism on vivianite surface. *Environ. Sci. Technol.* **2018**. Vol. 52. P. 10647—10656.

- Chiba K., Takahashi M., Ohshima E., Kawamata T., Sugiyama K. The synthesis of metavivianite and the oxidation sequence of vivianite. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **2020**. Vol. 115. P. 485—489.
- Chukanov N. V. Minerals of the Kerch iron ore basin in Eastern Crimea. *Mineralogical almanac*. 2005. T. 8. 112 p.
- Chukanov N. V., Chervonnyi A. D. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Switzerland: Springer International Publishing, **2016**. 1109 p.
- Chukanov N. V., Scholz R., Aksenov S. M., Rastsvetaeva R. K., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Krambrock K., Paniago R. M., Righi A., Martins R. F., Belotti F. M., Bermanec V. Metavivianite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: new data and formula revision. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. N3. P. 725—741.
- Dormann J. L., Poullen L. F. Étude par spectroscopie Mössbauer de vivianites oxydées naturelles. *Bull. de Minéral.* **1980**. Vol. 103. P. 633—690.
- Dormann J. L., Gaspérin M., Poullen, L. F. Étude structurale de la séquence d'oxydation de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Bull. de Minéral.* **1982**. Vol. 105. P. 147—160.
- Fagel N., Alleman L. Y., Granina L., Hatert F., Thamo-Bozso E., Cloots R., André L. Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments. *Global and Planetary Changes*. **2005**. Vol. 46. P. 315—336.
- Frost R. L., Scholz R., Ruan X., Lima R. M. F. A thermogravimetric, scanning electron microscope and vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral santabarbaraite from Santa Barbara mine, Tuscany, Italy. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**. Vol. 124. N2. P. 639—644.
- Gritsenko Yu D., Vigasina M. F., Dedushenko S. K., Ksenofontov D. A., Melchakova L. V., Ogorodova L. P. As-bearing phosphosiderite from Copiapo district, Atacama, Chile. *Geochem. Int.* **2022**. N10. P. 1029—1036.
- Gritsenko Yu. D., Ogorodova L. P., Vigasina M. F., Dedushenko S. K., Vyatkin S. V., Melchakova L. V., Ksenofontov D. A. Physicochemical characteristics of iron-bearing lazulite from granite pegmatites of the Patom Highlands, Irkutsk region. *New data on minerals*. **2023**. N3. P. 63—73 (in Russian).
- Kiseleva I. A. Thermodynamic properties and stability of pyrope. *Geochemistry*. **1976**. N6. P. 845—854 (in Russian).
- Kiseleva I. A., Navrotsky A., Belitsky I. A., Fursenko B. A. Thermochemical study of calcium zeolites — heulandite and stilbite. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. P. 448—455.
- Kolitsch U., Bernhardt H.-J., Lengauer C. L., Blass G., Tillmanns E. Allanpringite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new ferric iron phosphate from Germany, and its close relation to wavellite. *Eur. J. Mineral.* **2006**. N18. P. 793—803.
- Malakhovsky V. F. Geology and geochemistry of Kerch iron ores and their most important components. Kyiv: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, **1956**. 193 p. (in Russian).
- Mengmeng S., Zhiyun L., Yan X., Xuemei H. Vivianite and its oxidation products in mammoth ivory and their implications to the burial process. *ACS Omega*. **2021**. Vol. 6. P. 22284—22291.
- Miot J., Benzerara K., Morin G., Bernard S., Beyssac O., Larquet E., Kappler A., Guyot F. Transformation of vivianite by anaerobic nitrate-reducing iron-oxidizing bacteria. *Geobiology*. **2009**. Vol. 7. P. 373—384.
- Naumov G. B., Ryzhenko B. N., Khodakovskiy I. L. Handbook of thermodynamic quantities (for geologists). Moscow: Atomizdat, **1971**. 239 p. (in Russian).
- Navrotsky A., Coons W. J. Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1976**. Vol. 40. P. 1281—1295.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta*. **2003**. Vol. 403. P. 251—256.
- Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V. Thermodynamic properties of biotite. *Physics-Uspekhi*. **2005**. N9. P. 1569—1572 (in Russian).
- Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Spiridonov E. M. Calorimetric determination of the enthalpy of formation of pyrophyllite. *Physics-Uspekhi*. **2011**. N9. P. 1609—1611 (in Russian).
- Ogorodova L., Vigasina M., Melchakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphate: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**. Vol. 110. P. 193—200.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Gritsenko Yu. D., Ksenofontov D. A. Calorimetric study of natural basic copper phosphate — pseudomalachite. *Geochim. Int.* **2018a**. N5. P. 484—487.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Ksenofontov D. A., Bryzgalov I. A. Calorimetric study of natural anapaite. *Geochem. Int.* **2018b**. N4. P. 397—401.

- Ogorodova L. P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M. F., Kosova D. A., Melchakova L. V., Fomina A. D. Natural hydrous magnesium orthophosphates — boberite and kovdorskite: FTIR and Raman, thermal and thermochemical studies. *Geochem. Int.* **2020**. N2. P. 189—199.
- Ogorodova L. P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M. F., Vyatkin S. V., Melchakova L. V., Ksenofontov D. A. Enthalpy of formation of brazilianite: calorimetric data. *Geochem. Intern.* **2022**. N11. P. 1114—1121.
- Platonov A. N., Polshin E. V., Tarashchan A. N., Vorobyov I. B. Mössbauer and optical spectroscopy of iron in some natural phosphates. In: *Mineralogical digest of articles. Iv. Franco Lvov State University*. Lvov: Iv. Franco Lvov State University, **1972**. N26. P. 258—268 (in Russian).
- Ponomarev V. S., Erokhin Yu.V., Pekov I. V., Chukanov N. V. Santabarbaraite from the oxidation zone of the Mednorudnyanskoye deposit is the first find in the Urals // *News of the Ural State University*. **2017**. No 4(48). P. 36—41 (in Russian).
- Popov S. P. Mineralogy of Crimea. Moscow–Leningrad: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, **1938**. 352 p. (in Russian).
- Pratesi G., Cipriani C., Giuli G., Birch W. Santabarbaraite: a new amorphous phosphate mineral. *Eur. J. Mineral.* **2003**. Vol. 15. P. 185—192.
- Prot T., Korving L., Dugulan A. I., Goubitz K., van Loosdrecht M. C.M. Vivianite scaling in wastewater treatment plants: Occurrence, formation mechanisms and migration solutions. *Water Res.* **2021**. Vol. 197. 117045.
- Ritz C., Essene E. J., Peacor D. R. Metavivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *Amer. Miner.* **1974**. Vol. 59. P. 896—899.
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1995**. No 2131. 461 p.
- Rothe M., Frederichs T., Eder M., Kleeberg A., Hupfer M. Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach. *Biogeosci.* **2014**. Vol. 11. P. 5169—5180.
- Sameshima T., Henderson G. S., Black P. M., Rodgers K. A. X-ray diffraction studies of vivianite, metavivianite, and baričite. *Miner. Mag.* **1985**. Vol. 49. P. 81—85.
- Ushakov S. V., Helean K. V., Navronsky A., Boatner L. A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **2001**. Vol. 16. N9. P. 2623—2633.
- Yurk Yu. Yu., Shnyukov E. F., Lebedev Yu.S., Kirpichenko O. N. Mineralogy of the iron ore formation of the Kerch Basin. Simferopol: Krymizdat, **1960**. 450 p. (in Russian).