



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)

Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

Новые данные о минералах, том 57, вып. 3 (2023), 63–73

НДМ

Физико-химические характеристики железосодержащего лазулита из гранитных пегматитов Патомского нагорья, Иркутская область

Гриценко Ю.Д.^{1,2}, Огородова Л.П.¹, Вигасина М.Ф.¹, Дедушенко С.К.³,
 Вяткин С.В.¹, Мельчакова Л.В.¹, Ксенофонтов Д.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, ygritsenko@rumbler.ru

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва

³НИТУ МИСИС, Москва

Лазулит состава $(\text{Mg}_{0.87}\text{Fe}^{2+}_{0.13}\text{Ni}_{0.01}\text{Sr}_{0.01})(\text{Al}_{1.97}\text{Fe}^{3+}_{0.03})(\text{PO}_4)_{2.03}(\text{OH})_{1.95}$ изучен методами термического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК, КР, ЭПР и мёссбауэровской спектроскопии. Методом расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Кальве Setaram (Франция) определена энтальпия образования изученного лазулита из элементов $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -4472.5 \pm 3.1$ кДж/моль. Оценено значение его абсолютной энтропии $S^0(298.15 \text{ K}) = 207 \pm 3$ Дж/(моль·К), рассчитаны энтропия образования $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K}) = -1120 \pm 3$ Дж/(моль·К) и энергия Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}) = -4138.7 \pm 3.2$ кДж/моль. Оценены значения энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов магниевого члена изоморфного ряда лазулит – скорцалит состава $\text{MgAl}_{2.0}(\text{PO}_4)_{2.0}(\text{OH})_{2.0}$: -4492.7 ± 3.1 и -4157.6 ± 3.2 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: лазулит, порошковая рентгенография, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

Введение

Лазулит – природный гидроксифосфат магния, железа и алюминия $(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{Al,Fe}^{3+})_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$. Синеголубой цвет лазулита объясняется наличием в его составе двух- и трехвалентного железа. Лазулит распространен в метаморфитах фации зеленых сланцев повышенного давления, в кварцитах, кварцево-дистеново-сланцевых сланцах, биотитовых сланцах и гнейсах, образовавшихся при метаморфизме высокоглиноземистых пород, чередующихся с породами, обогащенными фосфором (Рипп, 1996; Избродин и др., 2008), на контакте сланцев и кварцевых жил, а также среди поздних минералов в гранитных пегматитах. Месторождения самоцветного лазулита, в том числе полихромного, расположены в Пакистане,

Бразилии, Швеции, Австрии, Швейцарии, Анголе. На территории Российской Федерации лазулит развит в Желанинском кварцевожильном поле и в районе хребта Малдындыр на Приполярном Урале (Беляков, 1945; Литошко, 1989), в Джидинском и Кяхтинском районах Бурятии (Кузнецова, 1971; Избродин и др., 2008), на оловорудном месторождении Кестёр в Якутии, а также в Заларинском районе и на Патомском нагорье Мамско-Чуйского района Иркутской области (Избродин и др., 2008).

Лазулит кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$). Его структура состоит из групп трех октаэдров (Al-октаэдр) + (Mg,Fe-октаэдр) + (Al-октаэдр), соединенных между собой общими гранями. Эти тройные груп-

пы связаны друг с другом через угловую ОН-группу и два угловых кислородных атома, принадлежащих PO_4 -тетраэдрам (Lindberg, Christ, 1959; Gatta et al., 2019).

Существование в природе образцов с переменным содержанием магния, железа и алюминия связано с изоморфными замещениями по схемам $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Al} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ и образованием изоморфных серий лазулит $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ – скорцалит $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ и скорцалит $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ – барбосалит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$. Исследованию физико-химических свойств природных и синтезированных твердых растворов посвящены работы (Pecora, Fahey, 1950; Abernathy et al., 1982; Schmid-Beurmann et al., 1997, 1999, 2000; Grodzicki et al., 2003).

Физико-химическому изучению собственно лазулита природного и синтетического происхождения посвящены структурные исследования и определение параметров элементарной ячейки, выполненные методами рентгеновской дифракции (Lindberg, Christ, 1959; Abernathy et al., 1982) и нейтронной дифракции (Gatta et al., 2019); методами инфракрасной спектроскопии поглощения и комбинационного рассеяния света изучены природные образцы лазулита из Швеции и Приполярного Урала (Jastrzębski et al., 2011; Frost et al., 2013; Chukanov, 2014); мёссбауэровские спектры получены главным образом для синтетических аналогов лазулита (Schmid-Beurmann et al., 1997, 1999; Uher et al., 2009; Grodzicki et al., 2003; Dyar et al., 2014). Результаты изучения термического поведения лазулита представлены в (Manly, 1956; Rao, 1965; Иванова и др., 1974; Földvári, 2011). Сведений об ЭПР-спектроскопическом изучении лазулита в литературе не было обнаружено.

Информация о термодинамических свойствах лазулита ограничивается результатами двух исследований: в работе (Cemič, Schmid-Beurmann, 1995) были рассчитаны значения энтальпии образования и энтропии лазулита с использованием данных P - T -равновесий с его участием; в работе (Brunet et al., 2004) была измерена низкотемпературная теплоемкость синтетического образца в интервале температур от 35 до 298 К и рассчитано из этих данных значение абсолютной энтропии. Следует отметить, что величина энтропии – 204 Дж/(К·моль), полученная в работе (Brunet et al., 2004), существенно отличается от величины 139 Дж/(К·моль) из работы (Cemič, Schmid-Beurmann, 1995).

Описание образца и методы исследования

Исследован образец лазулита из коллекции сотрудника Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН Ивана Аркадьевича Ткаченко.

Образец представлял собой фрагмент крупного незонального кристалла лазулита размером 2×3 см в ассоциации с калиевым полевым шпатом и мусковитом из гранитного пегматита Патомского нагорья, расположенного в верховьях реки Максимихи (правый приток Витима) в 50 км к северо-востоку от поселка Мама, центра Мамско-Чуйского района Иркутской области. Поле гранитных пегматитов расположено среди алмадин-дистен-ставролит-мусковитовых сланцев и гнейсов витимской свиты верхнего протерозоя. На территории Патомского нагорья известны многочисленные проявления лазулита в зальбандах и оторочках кварцевых жил, залегающих в гранат-дистен-слюдистых сланцах витимской толщи, в виде отдельных примазок и гнезд в сланцах и гнейсах пурпольской свиты (Гос. геол. карта, 2010). В настоящей работе изучен лазулит из гранитных пегматитов.

Рентгенографическое изучение было проведено на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым Ge (111)-монокроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$). 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° .

Гамма-резонансное исследование лазулита было выполнено на мёссбауэровском спектрометре MS1104Em (Россия) при комнатной температуре с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ активностью 0.24 Гбк. Калибровку спектрометра проводили с помощью стандартного поглотителя α -Fe. Моделирование спектра осуществляли с применением российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru). Изомерные сдвиги представлены относительно α -Fe.

ЭПР-спектроскопическое исследование лазулита было проведено на ЭПР-спектрометре Varian E-115 (США–Швейцария) в X-диапазоне (~ 9.4 ГГц) при амплитуде модуляции 0.1 мТл с частотой модуляции 100 кГц и мощностью СВЧ-излучения 5 мВт на кристалле лазулита размерами $3 \times 3 \times 2$ мм.

ИК-спектроскопическое изучение проведено на фурье-спектрометре ФСМ-1201 («ЛОМО», Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с точностью определения частот $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ и усреднением по 30 сканам в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле.

КР-спектроскопическое исследование выполнено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность лазерного луча варьировалась от 7.5 до 15 мВт, голографич-

ческая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна составлял 15–25 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям. Калибровка прибора осуществлялась по линии рассеяния кристаллического Si с частотой 521 см^{-1} .

Химический анализ был выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL Ltd., Япония) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока $10.05 \pm 0.05 \text{ нА}$. В качестве стандартов использовались Di N1 (MgKa), Al_2O_3 (AlKa), Fe (FeKa), SrTiO₃ (SrKa), Ni (NiKa), AlPO₄ (PKa), Di N1 (SiKa). Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

Термическое поведение минерала изучено на дериватографе Q-1500 D (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1273 К со скоростью нагревания 10 К/мин, масса образца составляла 67.0 мг.

Термохимическое исследование выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве Setaram (Франция). Для определения энтальпии образования изученного образца лазулита был использован метод калориметрии растворения в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Растворение проводили следующим образом: образцы массой 2.5–6 ($\pm 2 \cdot 10^{-3}$) мг сбрасывали от комнатной температуры в калориметр с расплавом, находящимся при $T = 973 \text{ К}$; при этом зарегистрированный тепловой эффект представлял собой сумму 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 проведении 6–8 экспериментов в одной порции расплава (30–35 г) соотношение растворенное вещество – растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Для калибровки микрокалориметра использовали эталонное вещество – платину, величина приращения энтальпии которой $[(H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}))]$ заимствовалось из (Robie, Hemingway, 1995).

Порошковый дифрактометр STOE-STADI MP, сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV, инфракрасный фурье-спектрометр ФСМ-1201, рамановский микроскоп EnSpectr R532, дериватограф Q-1500 D и микрокалориметр Тиана–Кальве SETARAM установлены на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, меэсбауэровский спектрометр MS1104Em – на кафедре технологии материалов электроники НИТУ

МИСИС.

Результаты исследований

Лазулит образует крупные кристаллы, не обнаруживающие зональности на фотографиях в отраженных электронах. Состав изученного лазулита по данным электронно-зондового анализа приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав лазулита (мас.%) из гранитных пегматитов Патомского нагорья

Компонент	1	2	3	Среднее
MgO	11.41	11.38	11.18	11.32
Al_2O_3	32.66	32.66	32.38	32.57
SiO_2	0.32	0.33	0.26	0.30
P_2O_5	46.96	46.81	46.58	46.78
FeO	3.96	3.86	3.9	3.91
NiO	0.13	0.18	0.13	0.15
SrO	0.32	0.31	0.29	0.31
Сумма	95.76	95.53	94.72	95.34

Данные порошковой рентгенографии изученного образца соответствуют лазулиту согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013, карточка №75-1699) и близки к значениям, приведенным (Giuseppetti et al., 1983) (табл. 2). Рассчитанные величины межплоскостных расстояний близки к измеренным значениям, величина $1/d^2_{\text{изм}}$ отличается от расчетной $(1/d^2_{\text{изм}} - 1/d^2_{\text{расч}})$ не более чем на 3%. Методом наименьших квадратов рассчитаны параметры элементарной ячейки: $a=7.14214(3820)\text{Å}$, $b=7.27984(250)\text{Å}$, $c=7.22870(375)\text{Å}$, $\beta=120.49066(4234)^\circ$, $V = 324.070(12)\text{Å}^3$. Полученные величины отличаются от значений параметров для беспримесного лазулита и близки к параметрам, характерным для промежуточных членов изоморфной серии лазулит – скорцалит с содержанием 10–30 мол.% скорцалитового минала (Abernathy, Blanchard, 1982). В работе (Schmid-Beurmann et al., 1999) получена близкая к линейной зависимость объема и параметров элементарной ячейки для синтезированных членов изоморфной серии лазулит – скорцалит от соотношения миналов. Отсутствие такой четкой зависимости в природных образцах этой серии (Abernathy, Blanchard, 1982) связано, вероятно, с влиянием трехвалентного железа, присутствующего в том или ином количестве практически во всех природных образцах лазулита.

Рассчитанная плотность лазулита $\rho = 3.13 \text{ г/см}^3$, что несколько ниже теоретической – 3.14 г/см^3 по (Giuseppetti et al., 1983).

Таблица 2. Рентгеновские порошковые данные лазулита

Изученный образец						Giuseppetti et al., 1983	
$d/n, \text{Å}$	I/I_0	$1/d^2_{\text{изм}} \times 10^4$	hkl	$1/d^2_{\text{расч}} \times 10^4$	$\Delta 1/d^2_{\text{изм}} - 1/d^2_{\text{расч}}$	d	I/I_0
6.17	118	262.7	1 0 0	263.8	-1.1	6.155	64
4.75	137	443.2	0 1 1	446.0	-2.8	4.736	154
3.64	16	754.7	0 2 0	754.8	-0.1	3.614	23
3.243	1000	950.8	$\bar{1}$ 1 2	952.6	-1.8	3.237	1000
3.208	781	971.7	1 1 1	974.4	-2.7	3.202	638
3.146	505	1010.4	0 2 1	1012.1	-1.7	3.149	544
3.082	718	1052.8	2 0 0	1055.1	-2.3	3.078	405
2.869	7	1214.9	0 1 2	1218.0	-3.1	2.867	4
2.543	250	1546.3	1 2 1	1540.5	5.8	2.548	248
2.348	32	1813.9	2 2 0	1809.9	4.0	2.350	16
2.257	74	1963.1	1 3 0	1962.0	1.1	2.345	19
2.221	73	2027.2	$\bar{3}$ 1 1	2026.3	0.9	2.257	85
2.054	41	2370.3	3 0 0	2374.1	-3.8	2.221	56
2.017	60	2458.0	$\bar{1}$ 3 2	2462.1	-4.1	2.052	61
2.002	35	2495.0	1 3 1	2483.9	11.1	2.014	61
1.997	89	2507.5	0 1 3	2504.6	2.9	2.006	79
1.986	45	2535.4	$\bar{1}$ 2 3	2540.7	-5.3	1.983	130
1.863	34	2595.1	2 2 1	2596.4	-1.3	1.962	68
1.821	45	3015.6	0 4 0	3019.0	-3.4	1.819	53
1.805	67	3068.3	$\bar{2}$ 0 4	3055.6	12.7	1.807	84
1.788	40	3128.0	3 2 0	3128.8	-0.8	1.786	44
1.747	8	3276.5	0 4 1	3276.4	0.1	1.747	12
1.736	16	3318.2	$\bar{3}$ 0 4	3316.2	2.0	1.734	24
1.688	19	3509.6	1 3 2	3520.5	-10.9	1.686	27
1.676	11	3560.0	1 1 3	3562.2	-2.2	1.674	17
1.664	23	3611.5	3 1 1	3613.9	-2.4	1.663	22
1.620	98	3810.4	1 4 1	3804.8	5.6	1.618	122
1.616	47	3829.3	$\bar{2}$ 2 4	3810.4	18.9	1.614	43
1.602	90	3896.5	2 2 2	3897.6	-1.1	1.601	89
1.572	34	4046.6	0 4 2	4048.4	-1.8	1.579	57
1.564	103	4088.1	3 3 0	4072.3	15.8	1.570	215
1.559	44	4114.4	0 0 4	4117.3	-2.9	1.567	114
1.559	35	4114.4	$\bar{4}$ 2 3	4116.1	-1.7	1.559	66
1.540	151	4216.6	4 0 0	4220.6	-4.0	1.539	105
1.440	14	4822.5	$\bar{1}$ 4 3	4805.0	17.5	1.442	3
1.438	8	4836.0	1 4 2	4841.3	-5.3	1.437	18
1.411	30	5044.2	$\bar{1}$ 3 4	5020.9	23.3	1.410	55
1.408	16	5044.9	$\bar{4}$ 3 3	5059.6	-14.7	1.405	12

1.390	29	5175.7	5 1 2	5166.7	9.0	1.391	19
1.351	10	5478.8	7 5 2	5481.2	-2.4	1.351	24
1.337	18	5594.2	2 2 5	5597.1	-2.9	1.335	26
1.334	12	5619.4	1 1 4	5628.1	-8.7	1.332	8
1.324	17	5704.6	2 2 3	5713.4	-8.8	1.322	23
1.277	108	6132.2	7 2 5	6128.8	3.4	1.277	24
1.273	55	6170.8	2 4 2	6161.9	8.9	1.274	138
1.262	13	6278.9	4 2 1	6291.0	-12.1	1.260	14
1.241	8	6493.2	7 5 3	6503.2	-10.0	1.240	15
1.236	7	6545.8	2 5 1	6558.9	-13.1	1.235	12
1.184	23	7133.4	4 4 4	7123.3	10.1	1.184	33
1.177	9	7218.5	5 3 1	7227.2	-8.7	1.176	11
1.174	9	7255.4	3 1 3	7260.1	-4.7	1.173	11
1.126	13	7887.2	2 2 6	7898.6	-11.4	1.124	29
1.116	20	8029.2	3 4 2	8010.0	19.2	1.117	4
1.113	19	8072.5	2 2 4	8043.9	28.6	1.114	35
1.110	6	8116.2	0 3 5	8131.4	-15.2	1.109	8

Мёссбауэровский спектр исследованного лазулита (рис. 1) согласуется со спектрами природных образцов лазулита с различным содержанием двух- и трехвалентного железа, приведенными в (Uher et al., 2009).

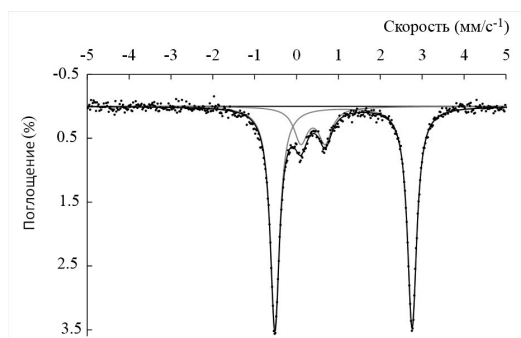


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр изученного лазулита.

Природные образцы с различным соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ также были изучены в (Schmid-Beurmann et al., 1997; Dyar et al., 2014). Мёссбауэровские спектры синтетического аналога скорцалита ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$) и промежуточных членов изоморфной серии скорцалит – барбосалит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ были подробно исследованы в (Grodzicki et al., 2003). В работах (Abernathy, Blanchard, 1982; Schmid-Beurmann et al., 1999; Uher et al., 2009) был отмечен рост молярного

объема минералов с увеличением содержания железа в ряду лазулит – скорцалит, что объясняется большим ионным радиусом высокоспинового Fe^{2+} (0.78 \AA) по сравнению с ионным радиусом Mg^{2+} (0.72 \AA) в октаэдрической координации. В свою очередь, рост параметров ячейки обуславливает увеличение изомерного сдвига при увеличении содержания железа (Dedushenko, Perfiliev, 2022).

Полученный в настоящей работе спектр представляет собой четыре разрешенные линии. Этот спектр хорошо описывается двумя лоренцевыми дублетами ($\chi^2 = 1.2$): один дублет для Fe^{2+} и один – для Fe^{3+} , с параметрами, приведенными в табл. 3. Величины изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений хорошо укладываются в диапазоны обобщенных данных (табл. 3) для минералов группы лазулита (Dyar et al., 2014). Полученные нами параметры для двухвалентного железа согласуются с данными подробного теоретико-экспериментального мёссбауэровского исследования скорцалита (Grodzicki et al. 2003) с наложением магнитного поля, что является весомым аргументом, подтверждающим изоморфное замещение магния двухвалентным железом. Наблюдаемое в экспериментальном спектре уширение линий может указывать на искажение полиэдров $[\text{AlO}_6]$ при изоморфном изовалентном замещении железом алюминия, поскольку ионный радиус высокоспинового Fe^{3+} (0.645 \AA) несколько больше радиуса Al^{3+} (0.545 \AA) в октаэдрической координации. Содержание трехвалентного железа невелико и составляет, исходя из относительных площадей ком-

Таблица 3. Параметры мёссбауэровских спектров изученного лазулита и лазулита из рудника Rapid Creek, Юкон, Канада, и Formação Claim, Минайс Жерайс, Бразилия (Dyar et al., 2014)

Компонент	Изомерный сдвиг (мм·с ⁻¹)	Квадрупольное расщепление (мм·с ⁻¹)	Полная ширина линии на половине высоты (мм·с ⁻¹)	Относительная площадь в спектре (%)
Fe ³⁺	0.39(2)	0.58(3)	0.39	18
Fe ²⁺	1.12(1)	3.27(1)	0.27	82
Fe ^{3+*}	0.31–0.43	0.39–0.71		
Fe ^{2+*}	1.04–1.17	2.08–3.54		

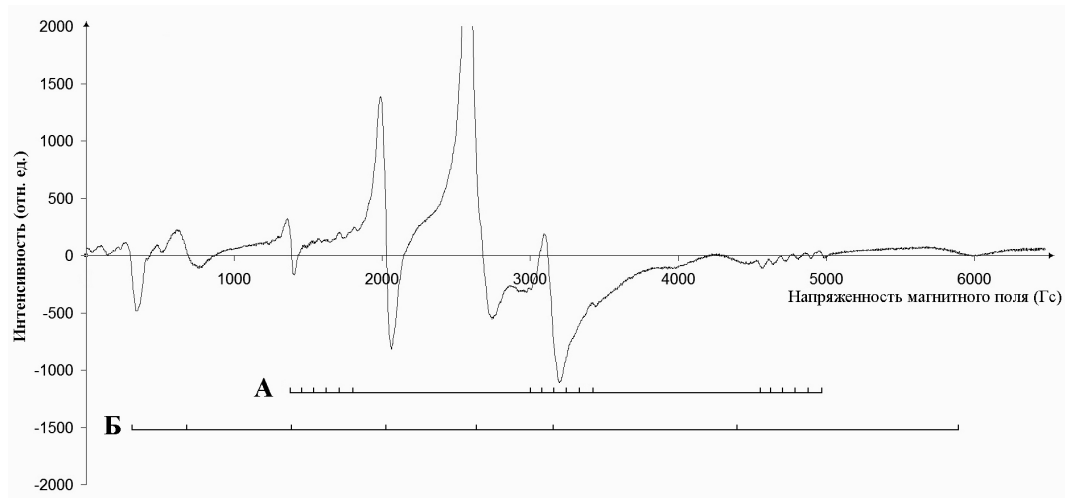
* По данным (Dyar et al., 2014).

понентов Fe²⁺ и Fe³⁺ в спектре, 18% (табл. 3). Таким образом, можно считать, что содержание оксидов железа в исследованном лазулите составляет: 3.10 мас.% FeO и 0.76 мас.% Fe₂O₃.

Впервые получен ЭПР-спектр лазулита (рис. 2). Линии спектра исследованного образца разделяются на две группы, А и Б, принадлежащие разным парамагнитным центрам. Линии группы А обладают различной, в том числе очень высокой, интенсивностью и значительной анизотропией *g*-фактора. Их сложная угловая зависимость характерна для иона 3d⁵ в ⁶S-состоянии и подобна описанной для иона Fe³⁺, находящегося в позиции алюминия в фосфатах типа AlPO₄ (Krauß, Lehmann, 1975). На основании результатов химического анализа изученного нами образца можно предположить, что ион Fe³⁺ является практически единственным кандидатом на такое замещение. Поскольку катионные позиции (Mg,Fe²⁺) и Al в

лазулите находятся в тройных группах октаэдров Al–(Mg,Fe²⁺)–Al, соединенных через общие грани (Gatta et al, 2019), то отсутствие в нашем спектре суперсверхтонкого взаимодействия Fe³⁺ с ядром ²⁷Al³⁺ (I = 5/2; природная распространенность 100%) очевидно подтверждает, что ион Fe³⁺, обуславливающий линии группы А в ЭПР-спектре (рис. 2), замещает в кристаллической структуре лазулита именно алюминий.

Значительно меньшей интенсивностью в спектре обладают линии группы Б, которые объединены в три «секстета». Эти линии, в отличие от линий группы А, регистрируются лишь при некоторых ориентировках кристалла относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля; наиболее полно и интенсивно они проявляются при параллельности вектора напряженности внешнего магнитного поля (*H*) и кристаллографической оси *b*. Исходя из вышесказанного и учитывая ре-

**Рис. 2.** Спектр ЭПР изученного лазулита.

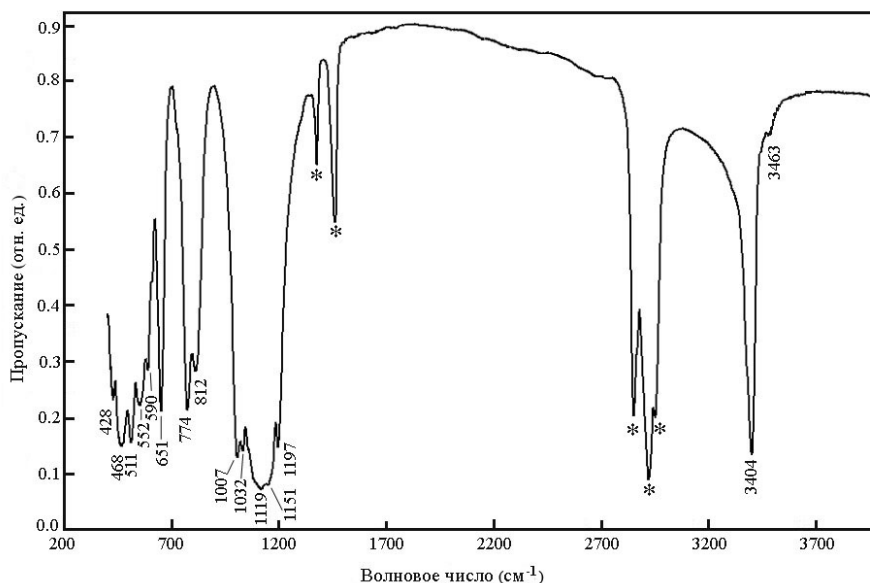


Рис. 3. Спектр инфракрасного поглощения изученного лазулита.

* Полосы поглощения вазелинового масла.

зультаты электронно-зондового анализа изученного образца, можно предположить, что причиной появления в спектре линий группы Б является взаимодействие $^{27}\text{Al}^{3+}$ и иона Ni^{2+} ($3d^8$ в 3F -состоянии), локализованного в (Mg,Fe) -октаэдре.

Полученный спектр инфракрасного поглощения лазулита (рис. 3) согласуется с данными для образцов из Зальцбурга, Австрия (Jastrzębski et al., 2011), и рудника Минас-Жерайс, Бразилия (Frost et al., 2013).

В инфракрасных спектрах активными являются вырожденные валентные и деформационные колебания PO_4 -тетраэдров с типом симметрии F_2 . Спектр представляет собой четко отделенные друг от друга группы полос, соответствующие разным формам колебаний. Поскольку в элементарной ячейке лазулита содержится четыре PO_4 -тетраэдра, в спектре наблюдается расщепление на несколько компонент вырожденных валентных и деформационных колебаний типа F_2 , являющихся активными в ИК-поглощении. В результате полосы поглощения в спектре лазулита имеют сложный многокомпонентный профиль, состоящий из нескольких перекрывающихся линий поглощения. В соответствии с (Jastrzębski et al., 2011) валентные антисимметричные колебания (тип симметрии F_2) PO_4 -тетраэдров регистрируются в диапазоне 1000 – 1200 cm^{-1} в виде интенсивной полосы поглощения, состоящей из пяти компонент: 1197 , 1151 , 1119 , 1032 и 1007 cm^{-1} . Интенсивный

дублет при 812 и 774 cm^{-1} приписывается либрационным колебаниям октаэдрических катионов $(\text{Mg,Fe,Al})\text{-OH}$. Полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям (тип симметрии F_2), представлены компонентами с волновыми числами 651 , 590 , 552 , 511 и 468 cm^{-1} . Слабая полоса поглощения при 428 (плечо) cm^{-1} может быть отнесена либо к решеточной моде, либо к деформационному колебанию PO_4 -тетраэдра (тип симметрии E), которое, по данным (Jastrzębski et al., 2011), стало активным в ИК-спектре кристаллического вещества. Присутствие в высокочастотной области спектра интенсивной полосы поглощения с волновым числом 3404 cm^{-1} и плечом при 3463 cm^{-1} указывает на наличие в структуре минерала гидроксильных групп в двух кристаллографических позициях, характеризующихся различной заселенностью.

Спектр комбинационного рассеяния света исследованного минерала (рис. 4) по своей форме согласуется с данными, приведенными в электронной базе RRUFF (образец № R060494, Калифорния, США).

Аналогично спектру ИК-поглощения спектр КР также разделяется на отдельные группы линий. В КР-взаимодействиях активными являются все четыре фундаментальных колебания PO_4 -тетраэдров. Под воздействием кристаллического поля вырожденные колебания расщепляются на отдельные компоненты, перекрываясь и образуя

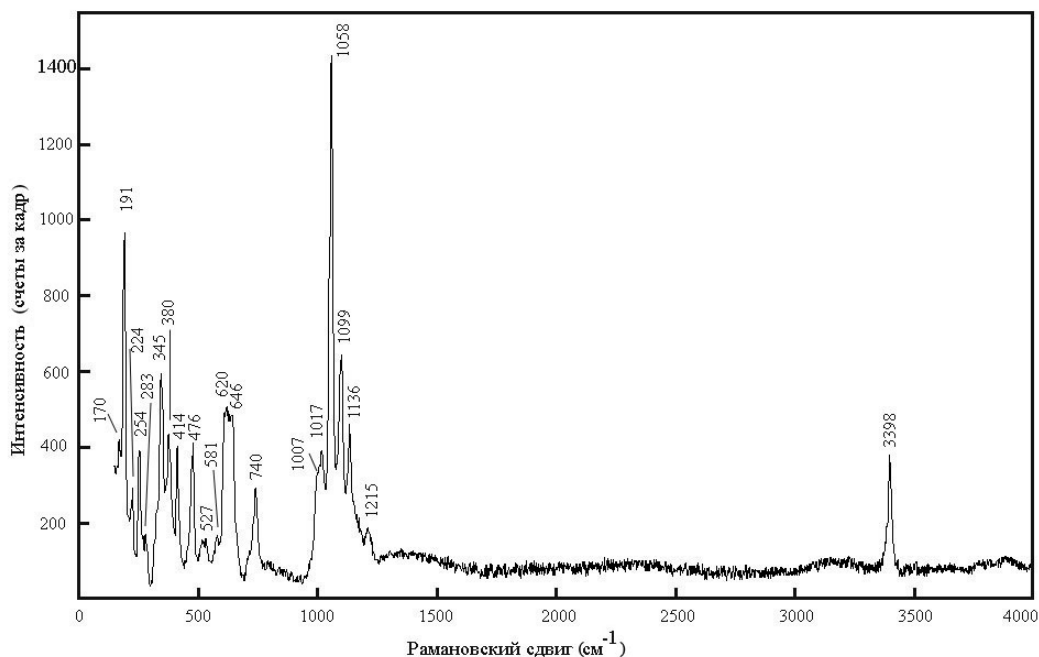


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния изученного лазулита.

линии сложного профиля. В высокочастотной спектральной области зарегистрирована узкая линия средней интенсивности с частотой 3398 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп. Валентные антисимметричные колебания (тип симметрии F_2) и симметричное колебание (тип симметрии A_1) PO_4 -тетраэдров сосредоточены в диапазоне $1000\text{--}1220\text{ см}^{-1}$: 1215 (слабая), 1136 , 1099 , 1017 , 1007 (плечо) см^{-1} и 1058 (оч. сильная) см^{-1} соответственно. Линия рассеяния средней интенсивности с частотой 740 см^{-1} может быть приписана либрационным колебаниям октаэдрических катионов (Mg, Fe, Al)–OH. Интенсивный дублет при 620 и 646 см^{-1} , слабые линии при 581 , 527 см^{-1} и интенсивная линия при 476 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям тетраэдров (тип симметрии F_2). Линии средней интенсивности с частотами 414 , 380 и 345 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям PO_4 -тетраэдров (тип симметрии E). В спектральной области ниже 300 см^{-1} расположены линии рассеяния, отвечающие решеточным модам и/или трансляционным колебаниям катионов. Следует отметить, что в работе (Frost et al., 2013), посвященной спектроскопическому изучению лазулита (Минас-Жерайс, Бразилия), приводится несколько иное описание КР-спектра, а именно, часть линий в спектре минерала приписывается гидратированным формам PO_4 -тетраэдров – HPO_4 и H_2PO_4 ; кроме этого, в зарегистрированном авторами спектре присут-

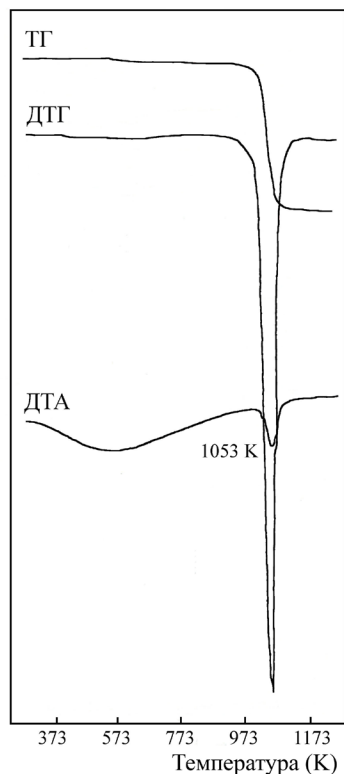


Рис. 5. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА нагревания изученного лазулита.

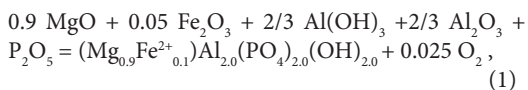
стует линия рассеяния с частотой 1509 см^{-1} , отнесенная в (Frost et al., 2013) к деформационным колебаниям молекул воды. Однако в нашем исследовании вода в молекулярной форме в структуре лазулита не зарегистрирована.

Результаты изучения поведения лазулита при нагревании представлены на термограмме (рис. 5). На ТГ- и ДТГ-кривых зафиксирован процесс потери массы (5.75 мас.%) за счет дегидроксилирования образца, который начинается при $\sim 973 \text{ К}$ и заканчивается при $\sim 1173 \text{ К}$. На ДТА-кривой присутствует ярко выраженный эндотермический эффект с $T_{\text{max}} \approx 1053 \text{ К}$. Общий вид полученной термограммы согласуется с результатами работ (Иванова и др., 1974; Földvári, 2011), небольшие расхождения в значениях температуры разложения связаны с различным содержанием железа в изученных образцах, от количества которого зависит термическая устойчивость минералов.

На основании результатов электронно-зондового и термического анализов, мёссбауэровского и ЭПР-спектроскопического исследований рассчитанная на 8 зарядов формула изученного лазулита имеет вид $(\text{Mg}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{Ni}_{0.01}\text{Sr}_{0.01})(\text{Al}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}^{3+})(\text{PO}_4)_{2.03}(\text{OH})_{1.95}$ и соответствует составу промежуточного члена изоморфной серии лазулит – скорцалит.

Среднее значение величины $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ из 7 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве с использованием природного образца лазулита с упрощенной формулой $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}^{2+})\text{Al}_{2.0}(\text{PO}_4)_{2.0}(\text{OH})_{2.0}$, составило $1001.2 \pm 6.9 \text{ Дж/г}$ = $305.7 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}$ ($M = 305.38 \text{ г/моль}$), погрешности определены с вероятностью 95%.

На основании полученных калориметрических данных и термодинамического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, по реакции (1) и уравнениям (2) и (3) была рассчитана энтальпия образования изученного лазулита из элементов.



$$\Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ К}) = 0.9 \Delta H \text{MgO} + 0.05 \Delta H \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3 \Delta H \text{Al}(\text{OH})_3 + 2/3 \Delta H \text{Al}_2\text{O}_3 + \Delta H \text{P}_2\text{O}_5 - \Delta H (\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}^{2+})\text{Al}_{2.0}(\text{PO}_4)_{2.0}(\text{OH})_{2.0} - 0.025 \Delta H \text{O}_2, \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) (\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}^{2+})\text{Al}_{2.0}(\text{PO}_4)_{2.0}(\text{OH})_{2.0} = \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ К}) + 0.9 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{MgO} + 0.05 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{Al}(\text{OH})_3 + 2/3 \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{Al}_2\text{O}_3 + \Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) \text{P}_2\text{O}_5, \quad (3)$$

где ΔH – термодинамические данные $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ для оксидов магния, железа, алюминия, фосфора и гидроксида алюминия (табл. 4). Значения энтальпий образования из элементов $\Delta_f H^0(298.15 \text{ К})$ оксидов и гидроксида алюминия (табл. 4) и величина $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К})]$ для кислорода взяты из (Robie, Hemingway, 1995). Полученное значение энтальпии образования из элементов для лазулита состава $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{Al}_{2.0}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ приведено в табл. 5.

Таблица 4. Термодинамические данные, использованные в расчетах энтальпии образования лазулита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})$	$- \Delta_f H^0(298.15 \text{ К})^a$
MgO (периклаз)	36.38 ± 0.59^6	601.6 ± 0.3
Al_2O_3 (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
Fe_2O_3 (гематит)	171.6 ± 1.9^c	826.2 ± 1.3
P_2O_5 (к.)	$- 326.5 \pm 1.2^d$	1504.9 ± 0.5
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидроталит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2

Примечания.

^a Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^{b-c} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению

$\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})$: ⁶ (Navrotsky, Coons, 1976), ^b (Ogorodova et al., 2003), ^c (Киселева, 1976).

^d По данным (Ushakov et al., 2001).

^e По данным (Огородова и др., 2011).

Результаты калориметрического растворения природного образца лазулита позволили рассчитать энтальпию образования из элементов крайнего магниевого члена изоморфной серии лазулит – скорцалит $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$. Для этого экспериментальные значения $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ были пересчитаны на его состав с учетом молекулярной массы $M = 302.23 \text{ г/моль}$. Результаты расчетов, выполненных по уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3), представлены в табл. 5.

Значение абсолютной энтропии изученного минерала (табл. 5) было оценено по аддитивной схеме по уравнению (4) с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ К})$ для синтетического аналога лазулита с теоретической формулой $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, полученных на основании измеренной низкотем-

Таблица 5. Термодинамические величины для лазулита, полученные в настоящей работе ^a

Состав лазулита	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ (кДж/моль)	$S^0(298.15 \text{ K})$ (Дж/(моль·К))	$-\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})^b$ (Дж/(моль·К))	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})^a$ (кДж/моль)
$(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}^{2+})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	4472.5 ± 3.1^c	207 ± 3^d	1120 ± 3	4138.7 ± 3.2
$\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	4492.7 ± 3.1^e	$204 \pm 3^*$	1124 ± 3	4157.6 ± 3.2

Примечания.

^a Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

^b Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в состав лазулита (Robie, Hemingway, 1995).

^c Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \cdot \Delta_f S^0$.

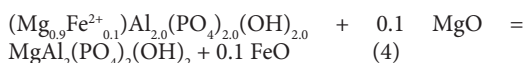
^d Получено по результатам расплавной калориметрии растворения.

^e Рассчитано по реакции (4) с использованием данных (Brunet et al., 2004) по $S^0(298.15 \text{ K})$ лазулита теоретического состава.

^{*} Получено по результатам расплавной калориметрии растворения природного образца с учетом молекулярной массы лазулита теоретического состава.

По данным (Brunet et al., 2004).

пературной теплоемкости (Brunet et al., 2004).



Значения $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$ обоих минералов (табл. 5) были рассчитаны с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ для элементов, входящих в их состав (Robie, Hemingway, 1995). Значения $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$, вычисленные с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования, также приведены в табл. 5.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований физико-химических свойств природных водных и гидроксилсодержащих фос-

фатов различного состава: вивианита (Ogorodova et al., 2017), псевдомалахита (Огородова и др., 2018), анапайта (Огородова и др., 2018), бобьерита и ковдорскита (Огородова и др., 2020), бразилианита (Огородова и др., 2022) и мышьяксодержащего фосфосидерита (Гриценко и др., 2022).

Благодарности

Авторы благодарны профессору Эрнсту Максимилиану Спиридонову за обсуждения результатов, полезные замечания и неоценимую помощь в корректировке расчетов данных порошковой рентгенографии, Ивану Аркадьевичу Ткаченко – за предоставленные образцы лазулита.

Список литературы:

Беляков М.Ф. Лазулит из кварцевой жилы района горы Сура-Из на Полярном Урале // Доклады АН СССР. 1945. Т. 47. № 2. С. 127–129.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1000 000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист О– 49. ФГБУ «ВСЕГЕИ» ФГУНПП Иркутскгеофизика. 2010. Под редакцией Митрофанова Г.Л.

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 1974. 400 с.

Избродин И.А., Рипп Г.С., Карманов Н.С. Фосфатная и сульфат-фосфатная минерализация силлиманитсодержащих пород Кяхтинского месторождения (Западное Забайкалье) // Записки Российского минералогического общества. 2008. Вып. 3. С. 94–106.

Киселева И.А. Термодинамические свойства и устойчивость пиропа // Геохимия. 1976. № 6. С. 845–854.

Кузнецова Ф.В. Нижне-Ичетуйское месторождение лазулита (Джидинский район, Бурятская АССР) // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1971. Т. 100. Вып. 3. С. 358–359.

Литошко Д.Н. Лазулит Севера Урала // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1989. Т. 118. Вып. 1. С. 35–41.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита // Журнал физической химии. 2011. № 9. С. 1609–1611.

Рипп Г.С. Фосфатные минералы Южного Прибайкалья // Минералогия месторождений камнесамоцветного и поделочного сырья // Тезисы докладов годичного собрания ВМО. СПб. 1996. С. 31–32.

Abernathy S.A., Blanchard F.N. Vibrations in unit cell parameters and in the X-ray diffraction intensity ratio $I(200)/I(100)$ in the lazulite-scorzalite series // American

Mineralogist. 1982. Vol. 67. P. 610–614.

Brunet F., Morineau D., Schmid-Beurmann P. Heat capacity of lazulite, $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, from 35 to 298 K and a (S-V) value for P_2O_5 to estimate phosphate entropy // Mineralogical Magazine. 2004. Vol. 68. Iss. 1. P. 123–134.

Cemič L., Schmid-Beurmann P. Lazulite stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ // European Journal of Mineralogy. 1995. Vol. 7. P. 921–929.

Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London. 1726 p.

Dedushenko S.K., Perfiliev Y.D. On the correlation of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shift and some structural parameters of a substance // Hyperfine Interactions. 2022. Vol. 243. 15. P. 1–25.

Dyar M.D., Jawin E.R., Breves E., Marchand G., Nelms M., Lane M.D., Mertzman S.A., Bish D.L., Bishop J.L. Mössbauer parameters of iron in phosphate minerals: Implications for interpretation of martian data // American Mineralogist. 2014. Vol. 99. P. 914–942.

Földvári M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest, 2011. 180 p.

Frost R.L., Xi Y., Beganovic M., Belotti F.M., Scholz R. Vibrational spectroscopy of the phosphate mineral lazulite – $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ found in the Minas Gerais, Brazil // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. Vol. 107. P. 241–247.

Gatta G.D., Vignola P., Rotiroli N., Meven M. H-bonding in lazulite: a single-crystal neutron study at 298 and 3 K // Physics and Chemistry of Minerals. 2019. Vol. 46. P. 449–458.

Grodzicki M., Redhammer G.L., Amthauer G., Schünemann V., Trautwein A.X., Velickov B., Schmid-Beurmann P. Electronic structure of Fe-bearing lazulite // American Mineralogist. 2003. Vol. 88. P. 481–488.

Jastrzębski W., Sitarz M., Rokita M., Bulat K. Infrared spectroscopy of different phosphates Structures // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. Vol. 79. P. 722–729.

Krauß U., Lehmann G. EPR of Fe^{3+} in Low Quartz Isomorphs A(III)B(V)O_4 // Zeitschrift für Naturforschung. 1975. Sect. A. Vol. 30. P. 28–34.

Lindberg M.L., Christ C.L. Crystal structures of the isostructural minerals lazulite, scorzalite and barbosalite // Acta Crystallographica. 1959. Vol. 12. P. 695–697.

Manly R. The differential thermal analysis of certain phosphates // American Mineralogist. 1950. Vol. 35. № 1–2. P. 108–115.

Navrotsky A., Coons W.E. Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1976. Vol. 40. P. 1281–1290.

Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. Thermochemical study of natural pollucite // Thermochimica Acta. 2003. Vol. 403. P. 251–256.

Pecora W.T., Fahey J.J. The lazulite-scorzalite isomorphous series // American Mineralogist. 1950. Vol. 35. P. 1–18.

Rao A.B. Note on the d.t.a. study of some rare Brazilian phosphate minerals // Mineralogical Magazine. 1965. Vol. 35. P. 427–428.

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 // US Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 461 p.

Schmid-Beurmann P., Morteani G., Cemič L. Experimental determination of the upper stability of scorzalite, $\text{FeAl}_2[\text{OH}/\text{PO}_4]_2$, and the occurrence of minerals with a composition intermediate between scorzalite and lazulite(ss) up to the conditions of the amphibolite facies // Mineralogy and Petrology. 1997. Vol. 61. P. 211–222.

Schmid-Beurmann P., Knitter S., Cemič L. Crystal chemical properties of synthetic lazulite-scorzalite solid-solution series // Physics and Chemistry of Minerals. 1999. Vol. 26. P. 496–505.

Schmid-Beurmann P., Knitter S., Cemič L. P-T stability of the lazulite-scorzalite solid-solution series // Mineralogy and Petrology. 2000. Vol. 70. № 1-2. P. 55–71.

Uher P., Mikuš T., Milovsky R., Biroň A., Spišiak J., Lipka J., Jahn J. Lazulite and Ba, Sr, Ca, K-rich phosphates-sulphates in quartz veins from metaquartzites of Tribeč Mountains, Western Carpathians, Slovakia: Compositional variations and evolution // Lithos. 2009. Vol. 112. P. 447–460.

Ushakov S.V., Helean K.V., Navronsky A., Boatner L.A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphate // Journal of Materials Research. 2001. Vol. 16. № 9. P. 2623–2633.