

ПРИРОДНЫЕ ВОДНЫЕ ОРТОФОСФАТЫ МАГНИЯ – БОБЬЕРИТ И КОВДОРСКИТ: ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ, ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2020 г. Л. П. Огородова^{a, *}, Ю. Д. Гриценко^{a, b}, М. Ф. Вигасина^a, Д. А. Косова^c,
Л. В. Мельчакова^a, А. Д. Фомина^a

^aМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН
Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

^cМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 22.10.2018 г.

После доработки 01.02.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Проведено физико-химическое изучение природных водных ортофосфатов магния – бобьерита $Mg_3[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$ и ковдорскита $Mg_2[PO_4](OH) \cdot 3H_2O$ из Ковдорского карбонатитового массива (Кольский полуостров, Россия) методами порошковой рентгенографии, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, термического анализа. На дифференциальном сканирующем калориметре “NETZSCH DSC 204 F1” измерены энтальпии дегидратации, на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “Сетарам” методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования из элементов $\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 К) бобьерита (-6167 ± 16 кДж/моль) и ковдорскита (-3251 ± 10 кДж/моль). Оценены величины их стандартных энтропий и энергий Гиббса образования.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, термический анализ, термохимия, энтальпия образования, энтальпия дегидратации, бобьерит, ковдорскит

DOI: 10.31857/S0016752520020090

ВВЕДЕНИЕ

Бобьерит $Mg_3[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$ – природный водный ортофосфат магния из группы вивианита, образует бесцветные, желтые, белые и голубые клиновидные расщепленные кристаллы, розетки, веерообразные агрегаты и сферолиты, нарастающие в ассоциации с коллинситом, ковдорскитом и другими редкими фосфатами на стенке пустот в доломитовых карбонатитах среди апатитовых руд и фоскоритов как продукт изменения фосфоритов и минералов группы апатита. Кристаллическая структура бобьерита состоит из одиночных $[MgO_2(H_2O)_4]$ и спаренных по ребру $[Mg_2O_6(H_2O)_4]$ октаэдров, связанных между собой PO_4^{3-} тетраэдрами в слои, параллельные (010). Слои между собой объединены водородными связями, образуемыми молекулами воды из соседних слоев (Takagi et al., 1986). Бобьерит кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$.

Ковдорскит – довольно редко встречающийся в природе водный ортофосфат магния, имеет формулу $Mg_2[PO_4](OH) \cdot 3H_2O$ и может содержать небольшие количества Fe и Mn. Впервые он был найден в 1969 г. в доломитовых карбонатитах Ковдорского железорудного месторождения (Кольский полуостров) в полостях гнезд с доломитом, магнетитом, гидроталькиитом, манассеитом, пиритом, бобьеритом, коллинситом (Капустин и др., 1980). Основу структуры ковдорскита составляют кластеры из четырех соединенных по ребрам Mg-октаэдров и одного PO_4 -тетраэдра (Овчинников и др., 1980). Атомы кислорода занимают вершины общие для Mg-октаэдров с PO_4 -тетраэдрами; гидроксильные группы находятся в общих для трех Mg-октаэдров вершинах; молекулы H_2O располагаются в свободных вершинах магниевых октаэдров, а также в общих для двух Mg-октаэдров вершинах. Данные кластеры послойно сосредоточены в плоскостях (001) по псевдогек-

сагональному мотиву. Между соседними слоями располагаются тетраэдры $[\text{PO}_4]^{3-}$. Ковдорскит кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2(1)/a$. Ковдорскит в отличие от бобьерита содержит не только кристаллизационную, но и конституционную воду (ОН-группы).

Образование ковдорскита и бобьерита вместе с другими карбонатами и фосфатами магния и кальция связано с поздней гидротермальной переработкой доломитовых карбонатитов и апатит-магнетитовых фоскоритов. Температура их образования, вероятно, не превышала 300°C (Пономарева, Краснова, 1990).

Изучению структуры и определению параметров элементарной ячейки ковдорскита посвящены работы (Капустин и др., 1980; Овчинников и др., 1980; Пономарева, Краснова, 1990; Morrison et al., 2012), бобьерит изучен в (Frazier et al., 1963; Kanazawa et al., 1979; Takagi et al., 1986; Лиферович и др., 1999). Авторами (Пономарева, Краснова, 1990; Лиферович и др., 1999; Frost et al., 2002; Morrison et al., 2012; Frost et al., 2013) проведено исследование этих минералов методами спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии. Термическое поведение рассмотрено в (Manly, 1950; Капустин и др., 1980; Лиферович и др., 1999; Frost et al., 2013).

Данные по термодинамическим свойствам этих минералов ограничиваются сведениями об энергии Гиббса образования бобьерита, для которого в единственной работе (Duff, 1971) при изучении растворения водного гидроортофосфата магния $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — ньюберита в растворе NaOH была определена величина $\Delta G_f^0(298.15 \text{ K})$; имеющиеся в (Vieillard, Tardy, 1984; La Iglesia, 2009) данные получены различными оценочными методами.

В настоящем исследовании проведено комплексное физико-химическое и термодинамическое изучение ковдорскита и бобьерита методами микрокалориметрии Кальве и дифференциальной сканирующей калориметрии.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены образцы бобьерита и ковдорскита из Ковдорского карбонатитового массива (Кольский полуостров, Россия) из научного фонда Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (№ FN288 и № FN287 соответственно). Образец бобьерита представляет собой бесцветные прозрачные одиночные уплощенные кристаллы и радиально лучистые сростки до 2 см в поперечнике. Образцы ковдорскита представлены агрегатами бесцветных прозрачных уплощенных кристаллов длиной 0.5–1.5 см, отобранными из розеткообразных сростков в магнетит-доломитовом карбонатите.

Химический анализ был выполнен с помощью электронно-зондового микроанализатора “Camebax-microbeam” (Франция) с энергодисперсионным Si(Li)-детектором и системой анализа INCA Energy Oxford (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 30 нА).

Рентгенографическая диагностика была проведена на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монокроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2Θ с шириной канала 0.02° .

КР-спектроскопическое изучение было выполнено на рамановском микроскопе “EnSpector R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность луча — около 16 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна — от 1 до 2.5 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 50–100 экспозициям.

ИК-спектроскопическое исследование было проведено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с точностью определения частот $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле.

Термическое поведение минералов до 1200 К было изучено на термовесах “NETZSCH TG 209 F1” в потоке азота (40 мл мин^{-1}) со скоростью нагревания 10 K мин^{-1} . Прибор калибровали по температуре плавления стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn 99.999% чистоты). Систематическая ошибка измерения массы не превышала 0.1%. Определение массы образцов перед измерениями проводилось на весах “A&D GH-202” с точностью $\pm 2 \times 10^{-5} \text{ г}$. Массы исследованных веществ составляли 5.38 мг для ковдорскита и 13.26 мг для бобьерита.

Термохимические исследования. Определение энтальпий образования природных фосфатов магния было выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “Сетарам” (Франция) методом растворения в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Растворение проводили методом “сброса”: образцы массой 1.3–8.3 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель, находящийся в калориметре при $T = 973 \text{ K}$, при этом

измеряли суммарный тепловой эффект, состоящий из теплосодержания минерала и энтальпии его растворения $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})]$ (Киселева, Огородова, 1983). При проведении 6–8 экспериментов в порции расплава массой 30–35 г соотношение растворенное вещество–растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с энтальпией смешения, близкой к нулю. Калибровку калориметра осуществляли также методом “сброса” эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные по $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K})]$ для которой заимствовали из (Robie, Hemingway, 1995).

Измерение энтальпий дегидратации изучаемых водных фосфатов было проведено на дифференциальном сканирующем калориметре “NETZSCH DSC 204 F1” в потоке азота особой чистоты (40 мл мин⁻¹) при скорости нагревания 10 К мин⁻¹. Прибор калибровали по температуре и тепловому потоку согласно рекомендациям стандартов ASTM E967 и ASTM E2253. В качестве эталонов использовали вещества высокой чистоты (99.999%) с точно установленными параметрами фазовых переходов: циклогексан C₆H₁₂, Hg, Ga, бензойную кислоту C₆H₅COOH, KNO₃, In, Sn, Bi, Pb, CsCl, Zn. Систематическая ошибка калибровочных кривых составила 0.1°C по температуре и 5% по теплоте. Измерения проводили в стандартных алюминиевых контейнерах с проколотой крышкой. Полученные кривые ДСК обрабатывали в программе “NETZSCH Proteus Thermal Analysis”. Массы исследованных веществ составляли 4–6 мг.

Электронно-зондовый микроанализатор “Camebax-microbeam” установлен в Минералогическом музее имени А.Е. Ферсмана РАН; порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectro R532” и микрокалориметр Тиана-Кальве “Сетарам” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; термовесы “NETZSCH TG 209 F1” и дифференциальный сканирующий калориметр “NETZSCH DSC 204 F1” – на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов

Данные химического анализа для изученных минералов приведены в табл. 1. Химические формулы, рассчитанные на 3 катиона для ковдорскита и 5 катионов для бобьерита, имеют вид: Mg_{1.97}Mn_{0.01}[PO₄]_{1.02}(OH)_{0.90} · 2.96H₂O и Mg_{2.97}Fe_{0.02}Mn_{0.01}[PO₄]_{2.00} · 8.20H₂O соответственно. Полученные формулы близки к теоретическим Mg₂(PO₄)(OH) · 3H₂O (ковдорскит) и

Таблица 1. Химический состав изученных минералов

Оксиды	Ковдорскит	Бобьерит
MgO	36.78	28.84
MnO	0.21	0.24
FeO	–	0.45
P ₂ O ₅	33.62	34.17
H ₂ O*	28.41	35.87

* – Получено по данным термогравиметрии.

Mg₃[PO₄]₂ · 8H₂O (бобьерит). Все расчеты полученных в работе термодинамических констант были проведены на теоретические формулы.

Полученные рентгенодифракционные спектры природных водных фосфатов (рис. 1, 2) согласуются с данными, приведенными в международной базе данных RRUFF (RRUFF project) для образцов из Ковдорского массива и соответствуют бобьериту и ковдорскиту.

Спектры комбинационного рассеяния изученных минералов (рис. 3б и 4б) согласуются со спектрами, представленными для бобьерита в базе данных RRUFF № R 060681 (RRUFF project) и в работе (Frost et al., 2002), а для ковдорскита в RRUFF № R 060579 (RRUFF project) и в работах (Morrison et al., 2012; Frost et al., 2013).

КР-спектр бобьерита (рис. 3б) близок к КР-спектру изученного нами ранее водного фосфата железа – вивианита Fe₃[PO₄]₂ · 8H₂O (Ogorodova et al., 2017). В диапазоне частот 900–1100 см⁻¹ располагаются интенсивная линия полностью симметричного валентного колебания (953 см⁻¹) и слабо интенсивные линии трижды вырожденного антисимметричного валентного колебания (1002, 1075 и 1100 см⁻¹) иона [PO₄]³⁻. В диапазоне 400–600 см⁻¹ регистрируются линии, соответствующие трижды вырожденному деформационному колебанию (558 и плечо 584 см⁻¹) и дважды вырожденному деформационному колебанию (440 и 472 см⁻¹) PO₄-тетраэдра. В частотном диапазоне ниже 400 см⁻¹ находятся трансляционные колебания катиона и решеточные моды. В высокочастотном диапазоне регистрируются слабо интенсивные линии, соответствующие валентным колебаниям молекул воды (3121, 3208, 3429 и 3439 см⁻¹). Присутствие в структуре минерала воды в молекулярной форме подтверждается наличием линии рассеяния, соответствующей деформационным колебаниям молекулы воды (1627 см⁻¹).

Спектр комбинационного рассеяния ковдорскита (рис. 4б) по общему профилю близок к спектру бобьерита. В диапазоне частот 950–1100 см⁻¹ присутствуют интенсивная линия полностью симметричного валентного колебания (966 см⁻¹) и слабо интенсивные линии трижды вырожденного анти-

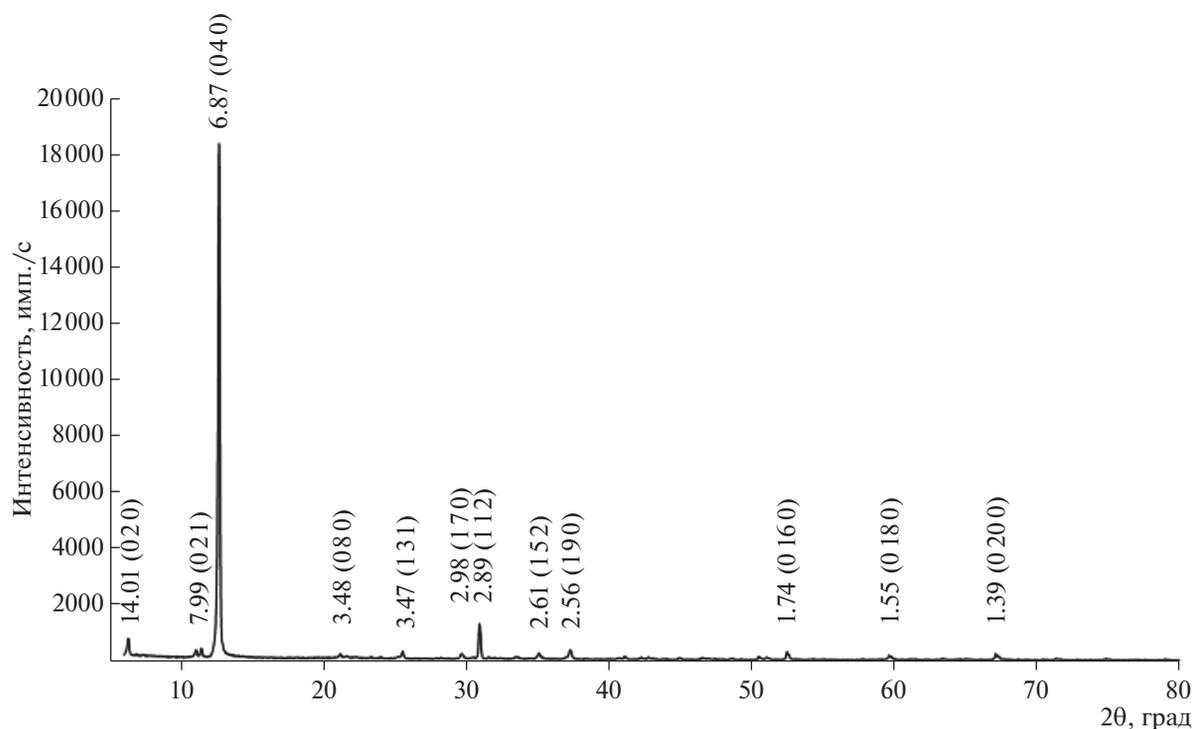


Рис. 1. Рентгенограмма боберита. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах.

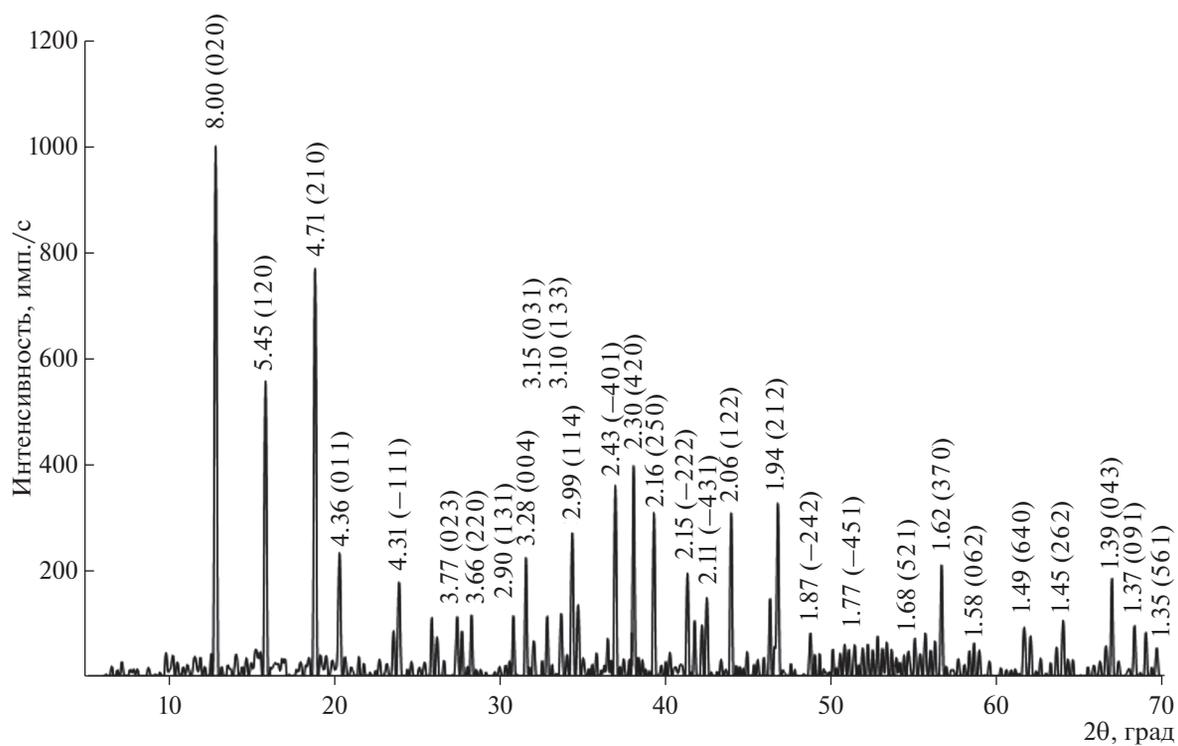


Рис. 2. Рентгенограмма ковдорскита. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах.

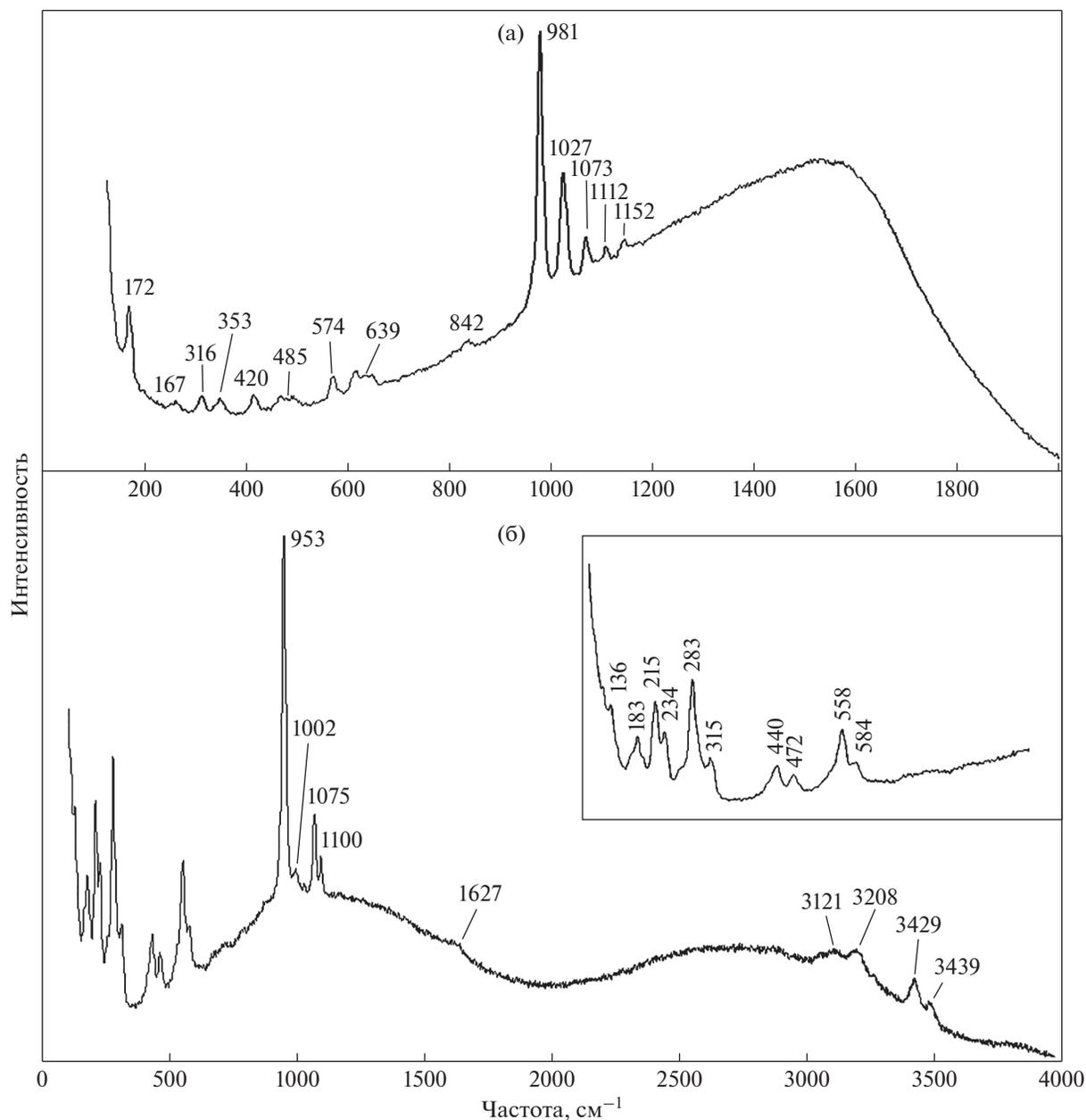


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния бобьерита (б) и продукта его нагревания до $T = 980$ К (а).

симметричного валентного колебания (1057 и 1093 см^{-1}) иона $[\text{PO}_4]^{3-}$; в диапазоне $400\text{--}600$ см^{-1} — линии, соответствующие трижды вырожденному деформационному колебанию (456 и плечо 479 см^{-1}) и дважды вырожденному деформационному колебанию (539 и плечо 576 см^{-1}) PO_4 -тетраэдра; ниже 400 см^{-1} — трансляционные колебания катиона и решеточные моды. В области валентных колебаний ОН-групп проявляются слабо интенсивные линии, относящиеся к колебаниям молекул воды (2986 , 3219 и 3383 см^{-1}). Частота 1642 см^{-1} соответствует деформационным

колебаниям воды в молекулярной форме. Присутствие в структуре минерала гидроксильной группы отражается в спектре ковдорскита интенсивной узкой линией с частотой 3686 см^{-1} .

Спектры инфракрасного поглощения бобьерита (рис. 5в) и ковдорскита (рис. 6е) согласуются с данными для образцов из Ковдорского же массива, приведенными в справочном издании (Чуканов, 2014) для бобьерита № Р 39 и Р 107 и для ковдорскита № Р 188; аналогичные результаты представлены также в работах (Frost et al., 2002) и (Morrison et al., 2012; Frost et al., 2013), а также в

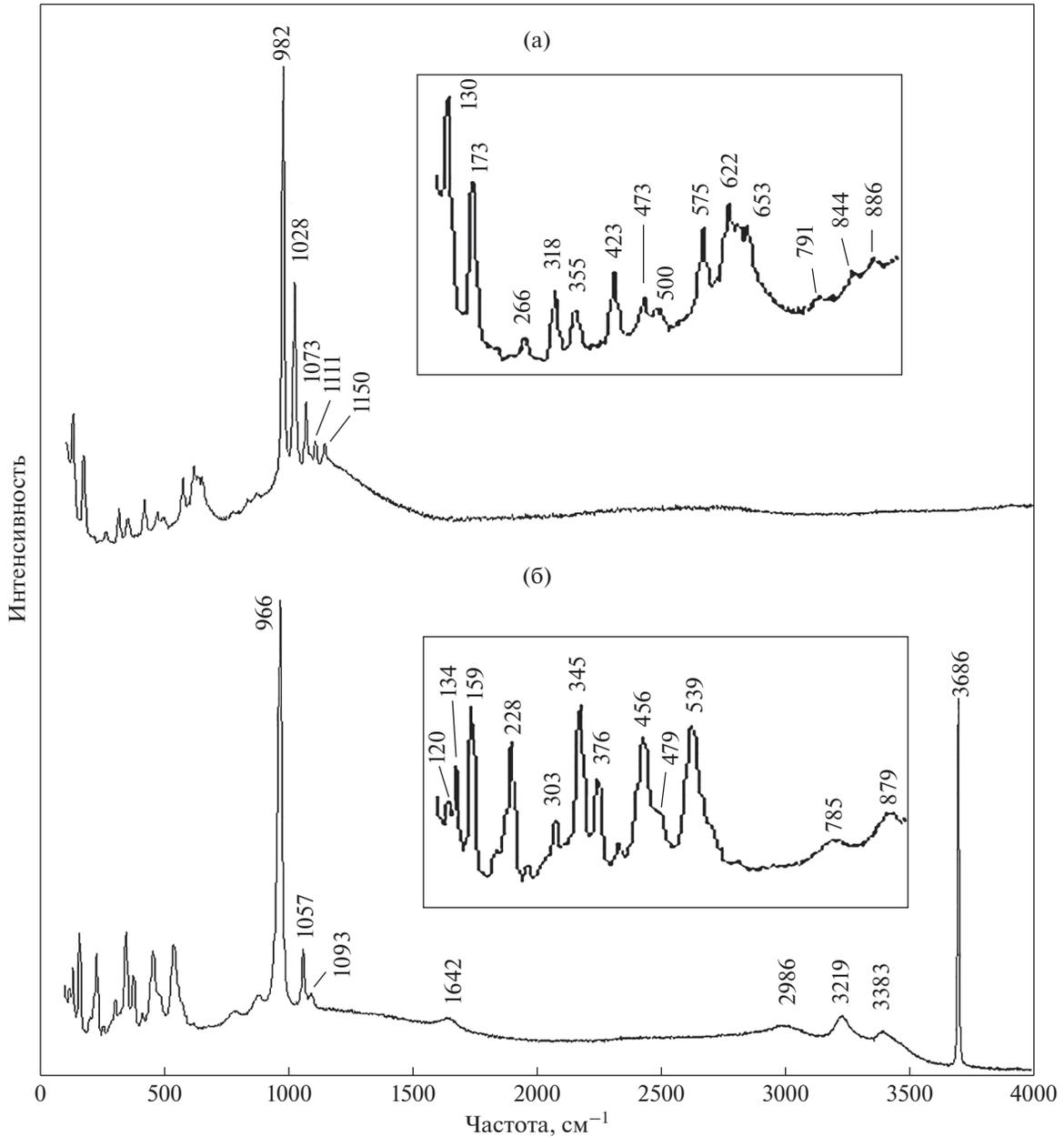


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния ковдорскита (б) и продукта его нагревания до $T = 1140$ К (а).

базе данных RRUFF № 050505.1 (RRUFF project) соответственно.

Спектр инфракрасного поглощения бобьерита (рис. 5в) также близок к ИК-спектру группообразующего минерала – вивианита (Ogorodova et al., 2017). В области валентных колебаний ОН-групп наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения с одной интенсивной узкой (3474 см^{-1}) и тремя сглаженными (3285 , 3187 и 3110 см^{-1}) компонентами. Полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям молекул воды имеет максимум на частоте около 1594 см^{-1} и пле-

чо при 1660 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям иона $[\text{PO}_4]^{3-}$ состоит из двух компонентов с максимумами около 1010 и 1037 см^{-1} и двумя плечами с частотами около 976 и 1079 см^{-1} . Интенсивные линии с максимумами при 709 и 855 см^{-1} соответствуют либрационным колебаниям молекул воды. Полосы поглощения с частотой 547 , 574 с плечом при 549 см^{-1} связаны с трижды вырожденным деформационным колебанием PO_4 -тетраэдра. Полоса с частотой 474 см^{-1} относится к дважды вырожденному деформационному колебанию $[\text{PO}_4]^{3-}$.

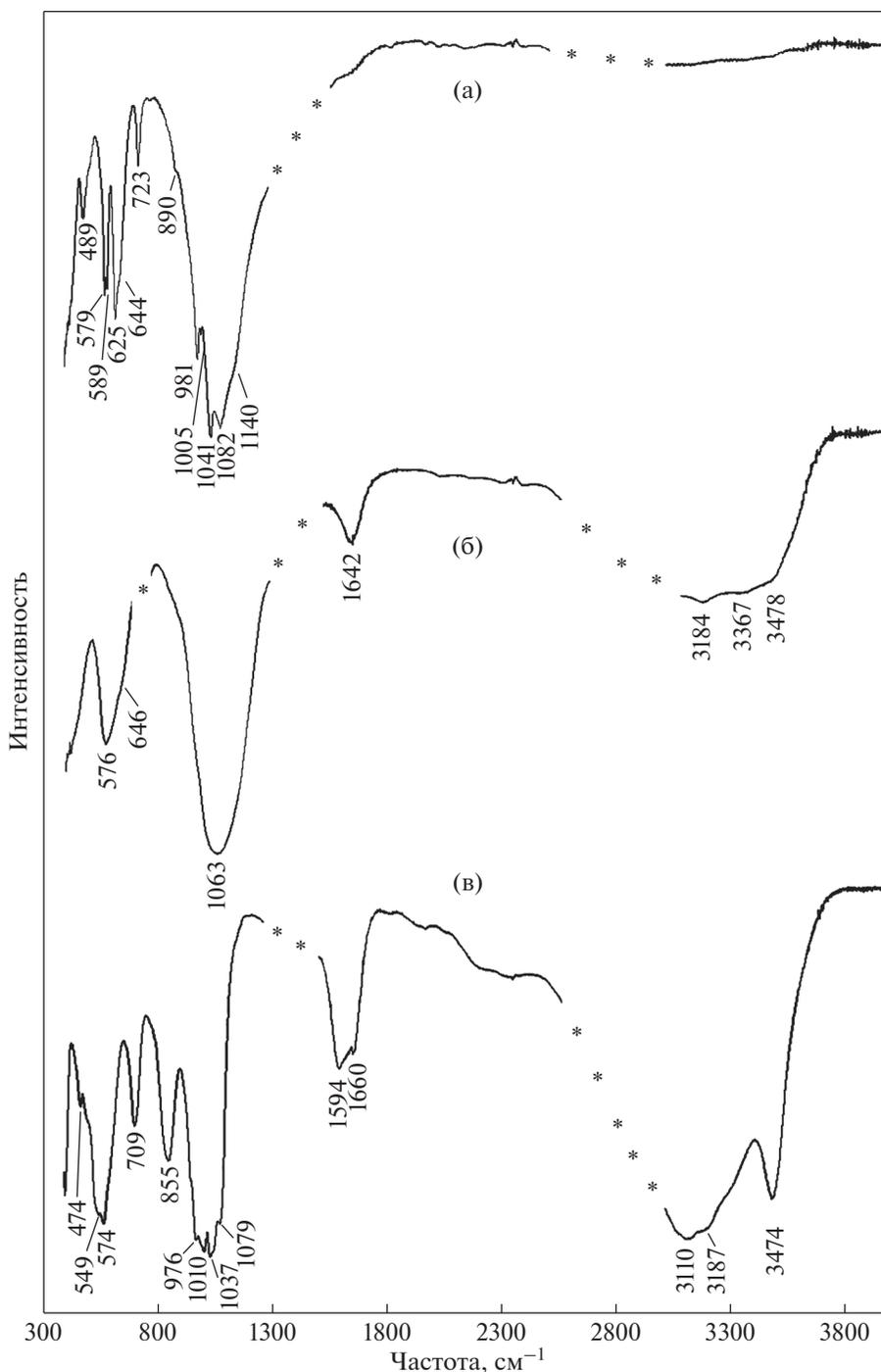


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения бобьерита (в) и продуктов его нагревания до $T = 510$ (б) и 980 К (а).

В спектре инфракрасного поглощения ковдорскита (рис. 6е) в высокочастотной области наблюдаются широкая интенсивная полоса поглощения валентных колебаний молекулярной воды с двумя максимумами около 3207 и 3402 см^{-1} и интенсивная узкая полоса при 3691 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп, координирующих катионы магния.

Полоса поглощения деформационных колебаний молекул воды регистрируется на частоте около 1658 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям иона $[\text{PO}_4]^{3-}$, характеризуется максимумом на частоте 1037 см^{-1} и двумя плечами на частотах около 1018 и 1067 см^{-1} . Линии поглощения с частотами около 652 и 782 см^{-1} с плечом при 812 см^{-1} относятся к либра-

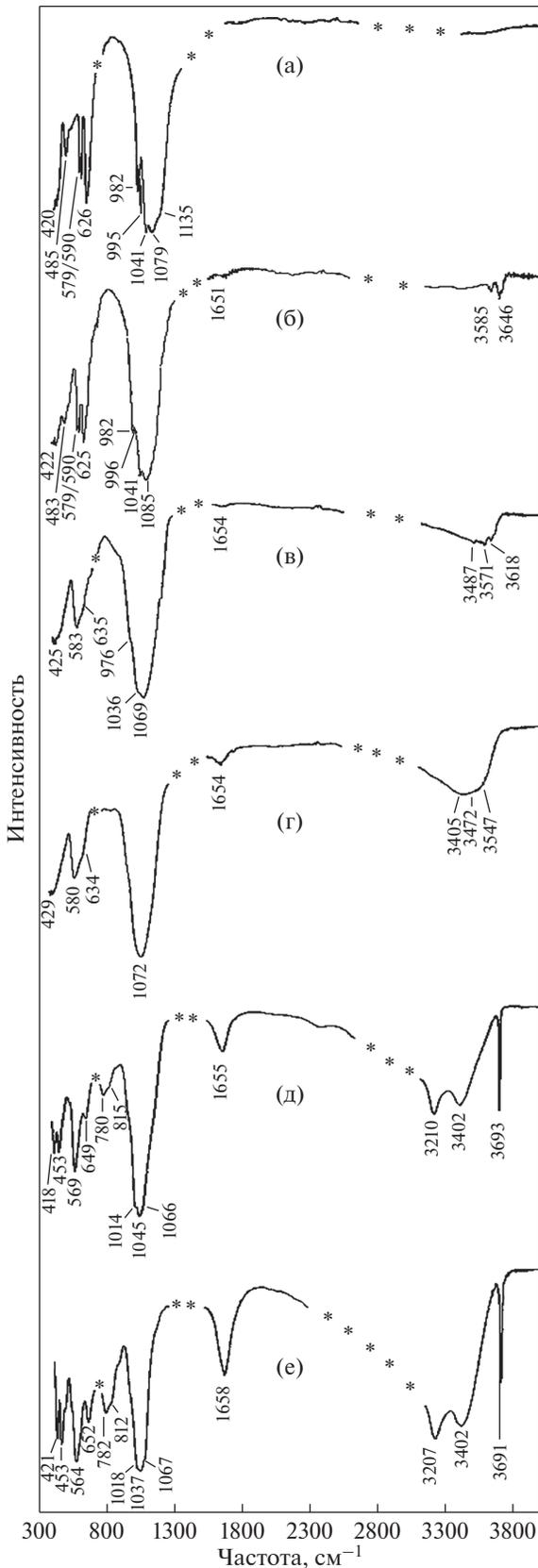


Рис. 6. Спектры ИК-поглощения ковдорскита (е) и продуктов его нагревания до $T = 550$ (д), 730 (г), 810 (в), 980 (б) и 1140 К (а).

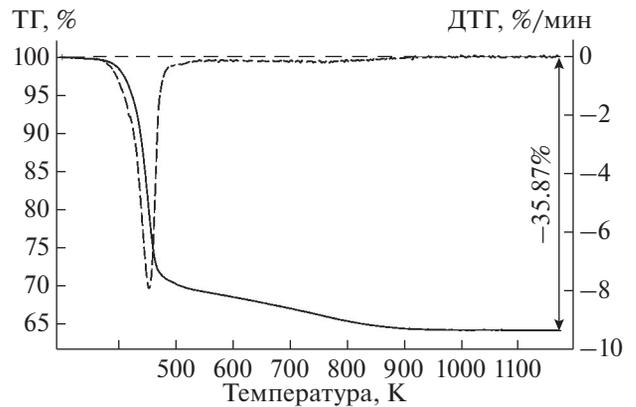


Рис. 7. ТГ и ДТГ кривые нагревания бобьерита.

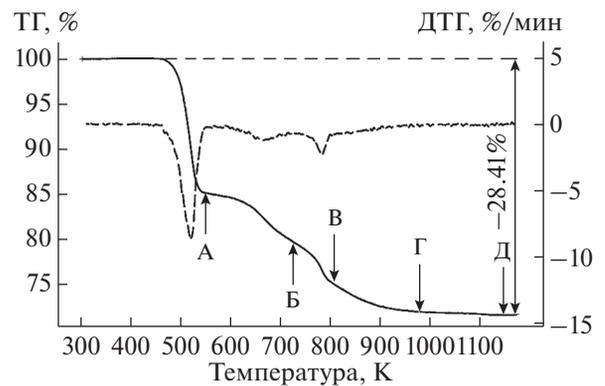


Рис. 8. ТГ и ДТГ кривые нагревания ковдорскита.

ционным колебаниям гидроксильных групп и молекул воды. В низкочастотной области располагаются линии трижды и дважды вырожденных деформационных колебаний аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$ — 564, 453, 421 см^{-1} .

Результаты *термического анализа* минералов представлены на рис. 7 и 8. Кривые ТГ и ДТГ бобьерита (рис. 7) демонстрирует две стадии процесса дегидратации образца. Минерал начинает терять массу с существенной скоростью при температуре около 340 К, полное удаление воды заканчивается при 980 К. На первом этапе в интервале 340–510 К потеря составляет ~31.2% (удаление около 7 молекул воды), на втором ~4.7% (оставшаяся одна молекула H_2O). В спектре ИК-поглощения нагретого до 510 К бобьерита (рис. 5б) зафиксировано значительное изменение профиля спектра: в высокочастотной области обнаружено отсутствие отдельной интенсивной полосы (3474 см^{-1}), значительное уменьшение общей интенсивности полосы поглощения валентных колебаний молекул воды, а также уменьшение интенсивности полосы поглощения деформационных колебаний (1642 см^{-1}) и исчезновение полос

поглощения, связанных с либрационными колебаниями (709 и 855 см⁻¹). Полосы поглощения в интервалах 450–590 и 950–1100 см⁻¹, соответствовавшие деформационным и валентным колебаниям аниона [PO₄]³⁻ в кристаллической структуре бобьерита, приобрели форму, характерную для фосфатного стекла. ИК-спектр обезвоженного при 980 К продукта (рис. 5а) продемонстрировал присутствие новой хорошо окристаллизованной фазы – фаррингтонита Mg₃[PO₄]₂ (Chukanov, Chernovny, 2016; № Р 481). Образование фаррингтонита было также подтверждено КР-спектром для образца, прокаленного при T = 980 К (рис. 3а), совпадающим с данными (RRUFF № R 130127 (RRUFF project); O'Neill et al., 2006).

На кривых ТГ и ДТГ ковдорскита (рис. 8) зафиксированы четыре переходящих друг в друга этапа потери массы: первый этап в интервале 465–550 К соответствует потере ~15.8% массы образца (удаление ~2 молекул воды), на втором этапе в интервале 550–730 К потеря массы составляет ~4.6%, на третьем этапе (730–810 К) теряется еще ~4.1% массы, четвертый этап (810–1140 К) относится к удалению остатков воды (~3.8%). Для уточнения последовательности удаления воды из ковдорскита было проведено ИК-спектроскопическое исследование продуктов его поэтапного нагревания. На ИК-спектре (рис. 6д) ковдорскита, нагретого до 550 К (точка А на кривой ТГ, рис. 8), отмечается уменьшение интенсивности поглощения только в области деформационных и валентных колебаний воды. На спектре (рис. 6г) образца, нагретого до 730 К (рис. 8, точка Б), зарегистрированы полная дегидроксилизация минерала (отсутствие узкой интенсивной полосы поглощения с частотой 3693 см⁻¹, относящейся к поглощению гидроксильными группами), дальнейшая дегидратация образца и образование стеклоподобной фазы. На спектре ИК-поглощения (рис. 6в) продукта нагревания до 810 К (рис. 8, точка В) сохраняется стеклоподобная фаза с содержанием незначительного количества воды. На спектре (рис. 6б) образца, нагретого до 980 К (рис. 8, точка Г), уже отмечается кристаллизация фаррингтонита Mg₃[PO₄]₂ при сохранении остатков воды. Дальнейшее нагревание образца до T = 1140 К (рис. 8, точка Д) приводит к полному обезвоживанию фаррингтонита (рис. 6а), что полностью согласуется и с результатами КР-спектроскопического исследования (рис. 4а). Таким образом, при нагревании ковдорскита до T = 550 К удаляется кристаллизационная и частично конституционная (ОН-группы) вода, при нагревании до 730 К происходит полная дегидроксилизация минерала и дальнейшая его дегидратация с образованием фосфатного стекла. При дальнейшем нагревании до 1140 К наблюдается кристаллизация безводного фосфата магния.

Таблица 2. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпий образования изученных водных фосфатов магния (кДж/моль)

Компонент	ΔH^a	$-\Delta_f H_{el}^0(298.15\text{ К})^b$
MgO(периклаз)	36.38 ± 0.59 ^в	601.6 ± 0.3
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59 ^г	1675.7 ± 1.3
P ₂ O ₅ (к.)	-326.48 ± 1.21 ^д	1504.9 ± 0.5
Al(OH) ₃ (гиббсит)	172.6 ± 1.9 ^е	1293.1 ± 1.2

Примечания. ^а $\Delta H = [H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})]$.

^бСправочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

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

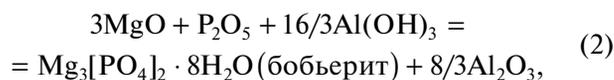
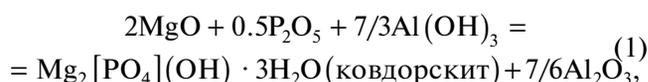
^дПо данным (Ushakov et al., 2001).

^еПо данным (Огородова и др., 2011).

Энтальпии образования

Средние значения величины $[H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})]$ из 7 измерений, проведенных на микрокалориметре Кальве, составили: 1956.7 ± 37.9 Дж/г = 420.0 ± 8.1 кДж/моль (M = 214.64 г/моль) для ковдорскита и 2078.3 ± 22.5 Дж/г = 845.8 ± 9.1 кДж/моль (M = 406.98 г/моль) для бобьерита; погрешности рассчитывались с вероятностью 95%.

На основании полученных данных были рассчитаны значения стандартных энтальпий образования из элементов изученных водных фосфатов магния с использованием реакций (1) и (2) и уравнений (3) и (4).



$$\Delta_{\text{р-ций}(1)} H^0(298.15\text{ К}) = \sum \nu_i \Delta H_{\text{окс}i} - \Delta H_{\text{минерала}}, \quad (3)$$

$$\Delta_f H_{el}^0(298.15\text{ К})_{\text{минерала}} = \Delta_{\text{р-ций}(1,2)} H^0(298.15\text{ К}) + \sum \nu_i \Delta_f H_{el}^0(298.15\text{ К})_{\text{окс}i}, \quad (4)$$

где $\Delta H = [H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})]$ – калориметрические данные для изученных минералов и оксидов магния, фосфора и алюминия, а также гидроксида алюминия (табл. 2); необходимые для расчетов значения $\Delta_f H_{el}^0(298.15\text{ К})$ последних приведены в той же таблице. Полученные значения энтальпий образования ковдорскита и бобьерита представлены в табл. 3.

Таблица 3. Термодинамические свойства бобьерита и ковдорскита, полученные в настоящей работе

Состав минерала	$-\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})^*$, Дж/(К моль)	$-\Delta_f G_{el}^0(298.15 \text{ K})$, кДж/моль
$\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ бобьерит	6167 ± 16	535.6	5472 ± 16
$\text{Mg}_2[\text{PO}_4](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ковдорскит	3251 ± 10	263.6	2917 ± 10

* – Оценено по методу Латимера.

Энтальпии дегидратации

Результаты изучения процесса удаления воды из ковдорскита и бобьерита методом дифференциальной сканирующей калориметрии представлены на рис. 9, 10. Тепловой эффект, проявленный на кривой ДСК бобьерита (рис. 9) и относящийся к первому этапу дегидратации, составил $Q = 1097 \text{ Дж/г} = 447 \text{ кДж/моль}$. Кривая ДСК ковдорскита (рис. 10) обнаруживает три эндотермических эффекта, связанных с процессом удаления воды из минерала. Измеренные тепловые эффекты, соответствующие поэтапному процессу потери массы, получились равными: $Q_1 = 443 \text{ Дж/г} =$

$= 95 \text{ кДж/моль}$ (удаление кристаллизационной и частично конституционной воды); $Q_2 = 194 \text{ Дж/г} = 42 \text{ кДж/моль}$ (удаление кристаллизационной и оставшейся конституционной воды); $Q_3 = 49 \text{ Дж/г} = 11 \text{ кДж/моль}$ (удаление кристаллизационной воды).

Энергии Гиббса образования

Для расчета значений энергии Гиббса образования изученных водных фосфатов из элементов были оценены отсутствующие в литературе величины их стандартных энтропий (табл. 3). Расчет 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). С использованием оцененных величин $S^0(298.15 \text{ K})$ и определенных в настоящей работе энтальпий образования были рассчитаны значения $\Delta_f G_{el}^0(298.15 \text{ K})$ бобьерита и ковдорскита (табл. 3). Полученное значение энергии Гиббса бобьерита ($-5472 \pm 16 \text{ кДж/моль}$) близко к величине, определенной при изучении обменных реакций в работе (Duff, 1971) и приведенной без погрешности (-5450.5 кДж/моль).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический анализ найденных на Земле марсианских метеоритов и результаты сканирования поверхности Марса марсоходами “Spirit” и “Opportunity” НАСА показали, что содержание фосфора в марсианской литосфере в ~ 10 раз превышает его среднее содержание в породах Земли (Dreibus et al., 1996; Wänke, Dreibus, 1998). Также имеется достаточное количество доказательств существования фосфатных минералов на Марсе, в частности в марсианских метеоритах была установлена ассоциация фосфатов магния и кальция (Dyag et al., 2014). Считается, что наличие водных фосфатов на Марсе указывает на вероятное присутствие воды в историческом прошлом на поверхности этой планеты. Полученные термодинамические параметры ковдорскита и бобьерита могут быть рекомендованы для использования при моделировании процессов минералообразования в условиях марсианской литосферы.

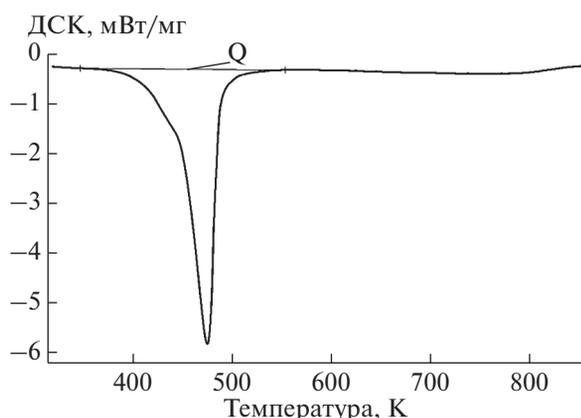


Рис. 9. ДСК кривая бобьерита.

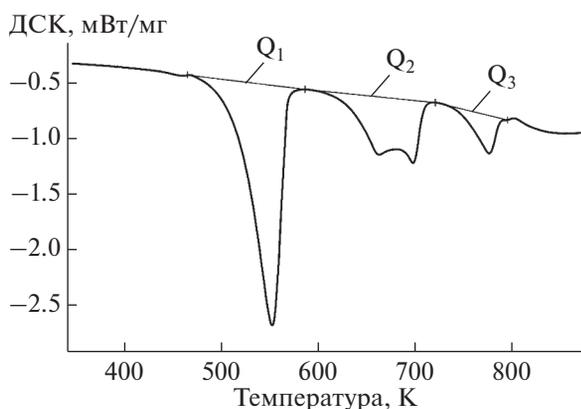


Рис. 10. ДСК кривая ковдорскита.

В Земной литосфере бобьерит распространен значительно шире ковдорскита, он образуется в различных геологических обстановках – в доломитовых жилах среди апатитовых руд и фоскоритов (Железородный карьер, Ковдор, Россия (Лиферович и др., 1999)), как продукт изменения первичных фосфатных минералов в гранитных пегматитах (Бендада, Португалия (Garate-Olabé et al., 2012); Воджина, Австралия (Mason, Dunn, 1974)), в богатых фосфором осадочных железородных отложениях (Керчь, Крым, Россия). В виде тонкозернистых корок он образуется в результате химического изменения залежей гуано (Мехильонес, Чили (Atencio et al., 2012) и бивней слонов (Эджертон, Миннесота, США (Gruner, Stauffer, 1943)). Ковдорскит же является эндемиком Ковдорского массива, хотя на этом месторождении он образует довольно крупные и эффектные кристаллы и сростки размером до 10 см (Лиферович и др., 1999). Определенные термодинамические характеристики ковдорскита и бобьерита могут быть использованы для определения полей устойчивости минералов, а также для выявления причин такой неоднородности распространения их в Земной литосфере.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № мк 18-29-12128).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Капустин Ю.Л., Быкова А.В., Пудовкина З.В. (1980) Ковдорскит – новый минерал. *ЗВМО* (3), 341-347.
- Киселева И.А., Огородова Л.П. (1983) Об использовании высокотемпературной калориметрии растворения для определения энтальпий образования гидроксилсодержащих минералов (на примере талька и тремолита). *Геохимия* (12), 1745-1755.
- Лиферович Р.П., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Богданова А.Н., Бахчисарайцев А.Ю. (1999) Минералы группы вивианита и бобьерит из Ковдорского массива. *ЗВМО* (6), 109-117.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат, 239 с.
- Овчинников В.Е., Соловьева Л.П., Пудовкина З.В., Капустин Ю.Л., Белов Н.В. (1980) Кристаллическая структура ковдорскита $Mg_2(PO_4)(OH) \cdot 3H_2O$. *ДАН СССР* **255**(2), 351-354.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *ЖФХ* (9), 1609-1611.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Mel'chakova L.V., Viggasina M.F., Spiridonov E.M. (2011) Calorimetric determination of the enthalpy of formation for pyrophyllite. *Russ. J. Phys. Chem.* **A85**(9), 1492-1494.
- Пономарева Е.В., Краснова Н.И. (1990) Новые данные о ковдорските – $Mg_2(PO_4)(OH) \cdot 3H_2O$. *ЗВМО* (6), 92-100.
- Atencio D., Chukanov N.V., Nestola F., Witzke T., Coutinho J.M., Zádov A.E., Färber G. (2012) Mejillonesite, a new acid sodium, magnesium phosphate mineral, from Mejillones, Antofagasta, Chile. *Am. Mineral.* **97**, 19-25.
- Chukanov N.V. (2014) *Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library*. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1703 p.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer Cham, Heidelberg–New York–Dordrecht–London, 1109 p.
- Dreibus G., Jagoutz T., Spettel B., Wänke H. (1996) Phosphate-mobilization on Mars? Implications from leach experiments on SNCs. In Lunar and Planetary Science Conference XXVII, Abst. 323, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Duff E.J. (1971) Orthophosphates. Part VIII. The transformation of newberryite into bobierrite in aqueous alkaline solutions. *J. Chem. Soc. A*, 2736-2740.
- Dyar M.D., Jawin E.R., Breves E., Marchand G., Nelms M., Lane M.D., Mertzman S. A., Bish D.L., Bishop J.L. (2014) Mössbauer parameters of iron in phosphate minerals: Implications for interpretation of martian data. *Am. Mineral.* **99**, 914-942.
- Frazier A.W., Lehr J.R., Smith J.P. (1963) The magnesium phosphates hannayite, schertelite and bobierrite. *Am. Mineral.* **48**, 635-641.
- Frost R.L., Martens W., Williams P.A., Kloprogge J.T. (2002) Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierrite. *Mineral. Mag.* **66**(6), 1063-1073.
- Frost R.L., López A., Xi Y., Granja A., Scholz R., Lima R.M.F. (2013) Vibrational spectroscopy of the phosphate mineral kovdorskite – $Mg_2(PO_4)(OH) \cdot 3H_2O$. *Spectrochim. Acta Part. A* **114**, 309-315.
- Gruner J.W., Stauffer C.R. (1943) A unique occurrence of bobierrite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. *Am. Mineral.* **28**, 339-340.
- Garate-Olabé I., Roda-Robles E., Gil-Crespo P.-P., Pesquera-Pérez A., Vieira R., Lima A. (2012) Estudio Textural y Mineralógico del Dique de Cuarzo con Fosfatos de Folgoso (Guarda, Portugal). *Macle junio revista de la sociedad española de mineralogía* (16), 220-221.
- Kanazawa T., Umegaki T., Shimizu M. (1979) The synthesis of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ and its new polymorphism. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 3713-3717.
- La Iglesia A. (2009) Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units. *Estud. Geol.* **65**(2), 109-119.
- Manly R.L. (1950) The differential thermal analysis of certain phosphates. *Am. Mineral.* **35**, 108-115.
- Mason B., Dunn P.J. (1974) An unusual occurrence of bobierrite at Wodgina, Western Australia. *Miner. Record.* (5), 265-267.
- Morrison S.M., Downs R.T., Yang H. (2012) Redetermination of kovdorskite, $Mg_2(PO_4)(OH) \cdot 3H_2O$. *Acta Crystallogr. Sect. E* **68**, i12-i13.
- Navrotsky A., Coons W.J. (1976) Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **40**, 1281-1295.

- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* **403**, 251-256.
- Ogorodova L., Vigasina M., Mel'chakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. (2017) Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphates: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* **110**, 193-200.
- O'Neill A.E., Uy D., Jagner M. (2006) Characterization of phosphates found in Vehicle-Aged Exhaust Gas Catalysts: a Raman study. *SAE Paper # 2006-01-0410*.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures*. *U.S. Geol. Surv. Bull.* № 2131. 461 p.
- RRUFF project. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals, <http://www.ruff.info/>
- Takagi S., Mathew M., Brown W.E. (1986) Crystal structures of bobierrite and synthetic $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. *Am. Mineral.* **71**, 1229-1233.
- Ushakov S.V., Helean K.V., Navronsky A., Boatner L.A. (2001) Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **16**(9), 2623-2633.
- Viellard P., Tardy Y. (1984) Thermochemical Properties of Phosphates. In: Nriagu, J.O. and Moore P.B., Eds., *Phosphate Minerals*, Springer-Verlag, Berlin, 171-198.
- Wänke H., Dreibus G. (1998) Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **325**, 545-557.