## =МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ—

## САНТАБАРБАРАИТ ИЗ КАМЫШ-БУРУНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, КРЫМ

© 2024 г. Д. чл. Ю. Д. Гриценко<sup>1, 2, \*</sup>, Л. П. Огородова<sup>1, \*\*</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>1</sup>, Д. А. Ксенофонтов<sup>1</sup>, С. К. Дедушенко<sup>3</sup>, Л. В. Мельчакова<sup>1</sup>, И.П. Большиянов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия <sup>2</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия <sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия <sup>4</sup>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 г. После доработки: 08.04.2024 г. Принята к публикации: 10.04.2024 г.

В образцах из Камыш-Бурунского месторождения (Керченский железорудный бассейн, Крым) изучен сантабарбараит состава ( $Fe_{2.74}^{3+}Mg_{0.09}Na_{0.14}K_{0.03})_{\Sigma=3.00}(PO_4)_{2.00}(OH)_{2.57} ×$  $×5.02H_2O, образующий полные и частичные псевдоморфозы по кристаллам вивиа$ нита. Комплексное физико-химическое исследование проведено методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового и термического анализов, ИК и мёссбауэровской спектроскопии. На микрокалориметре Кальве методом растворения $в расплаве состава <math>2PbO \cdot B_2O_3$  получены первые данные по энтальпии образования изученного сантабарбараита ( $-4849 \pm 12 \text{ кДж/моль}$ ) и сантабарбараита идеального состава  $Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$  ( $-4900 \pm 12 \text{ кДж/моль}$ ); для них оценены значения энтропии ( $489 \text{ и } 494 \text{ Дж/(моль} \cdot K$ ) и энергии Гиббса образования ( $-4223 \pm 12$ и  $-4257 \pm 12 \text{ кДж/моль}$ ) соответственно. Расчет энергии Гиббса реакций окисления вивианита подтвердил возможность образования сантабарбараита непосредственно по вивианиту, без образования на промежуточной стадии метавивианита.

*Ключевые слова*: сантабарбараит, метавивианит, мёссбауэровская спектроскопия, ИК спектроскопия, термический анализ, электронно-зондовый анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энергия Гиббса, Камыш-Бурунское месторождение **DOI**: 10.31857/S0869605524040048, **EDN**: PDFNDL

#### введение

Сантабарбараит — рентгеноаморфный минерал с идеализированной формулой  $Fe_3^{3+}$  (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (Pratesi et al., 2003). Он давно известен в окисленных железных рудах 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 сантабарбараит 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  $Fe_3^{3+}(AsO_4)_2(OH)_3$ ·5H<sub>2</sub>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  $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ в процессе его окисления. Некоторыми авторами отмечается образование промежуточных фаз, в том числе метавивианита  $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$  (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 ХАΝЕЅ 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<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al (Ogorodova et al., 2017; Огородова и др., 2018a, 6; 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 перемыва 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). Икряные руды получили свое название из-за внешнего сходства с черной икрой. Как правило, они образовывались в перемещающейся в периоды регрессий прибойной зоне киммерийских лагун путем переотложения 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 сантабарбараит 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  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2GH_2O$ . 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.

Сантабарбараит известен только в глубоко окисленных коричневых рудах, где он нередко сопровождается гидроксидами железа и марганца, митридатитом и гипсом. Замещая вивианит, сантабарбараит наследует все морфологические особенности его агрегатов (Чуканов, 2005). Сантабарбараит, 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 сантабарбараита 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



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

а — положение полостей с сантабарбараитом *in situ* в борту карьера; б — увеличенный фрагмент фото а;
 в — сферолитовые и сноповидные агрегаты сантабарбараита;
 г — сноповидные агрегаты сантабарбараита;
 к — сноповидные агрегаты сантабарбараита.
 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 santabarbaraite, overgrown on a thin crust of black siderite with a bluish tint among oxidized brown ores. a – position of cavities with santabarbaraite *in situ* on the side of the quarry;  $\delta$  – enlarged fragment of photo a; e – spherulitic and sheaf-shaped aggregates of santabarbaraite; e – sheaf-shaped aggregates of santabarbaraite. Eastern side of the quarry A, Kamysh-Burunskoye deposit, Kerch. Photo by A.A. Okolotkov.

до 40 см в поперечнике, содержащие радиально-лучистые и сноповидные агрегаты пластинчатых кристаллов сантабарбараита охряно-коричневого цвета, наросшие на тонкую корку сидерита черного цвета с синеватым отливом (рис. 1). В редких случаях в западной части карьера A и в карьере B среди окисленных и табачных руд встречаются полости, содержащие частичные псевдоморфозы сантабарбараита 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; сантабарбараит здесь установлен не был.

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



**Рис. 2.** Частичная псевдоморфоза сантабарбараита (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 santabarbaraite (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). a – field of view width is 5 cm;  $\delta$  – enlarged fragment of Fig. a.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенографическое изучение выполнено на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым монохроматором Ge (III), обеспечивающим строго монохроматическое Cu-K $\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1.541874$  Å). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2 $\Theta$  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 °/мин, масса образца составляла 192.0 мг.

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

49

20 кВ, силе тока  $10.05 \pm 0.05$  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 2PbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 K) —  $H^0$ (298.15 K)] и энтальпии его растворения  $\Delta_{\text{раств}}H^0$ (973 K). 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 K) —  $H^0$ (298.15 K)] 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 сантабарбараита (Pratesi et al., 2003).

**ИК спектроскопия**. Спектр инфракрасного поглощения изучаемого образца сантабарбараита (рис. 3, *a*) имеет простую форму, характерную для водосодержащего вещества, находящегося в аморфном состоянии. Очень интенсивная широкая полоса с максимумом поглощения при 3250 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям O–H связей в молекулах воды и в отдельных гидроксильных группах; полоса поглощения при 1637 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям молекул H<sub>2</sub>O; интенсивная нерасщепленная полоса в диапазоне 840—1260 см<sup>-1</sup> с максимумом при 1030 см<sup>-1</sup> относится к валентным симметричным и асимметричным колебаниям анионов (PO<sub>4</sub>)<sup>3–</sup>; слабо расщепленная полоса поглощения в спектральной области ниже 700 см<sup>-1</sup> с максимумами при 468 и 550 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям PO<sub>4</sub>-тетраэдров. В целом, полученный спектр ИК поглощения идентичен спектру сантабарбараита из зоны окисления Меднорудянского месторождения, Урал (Пономарев и др., 2017).

**Термический анализ.** Кривые нагревания изученного сантабарбараита, 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—300 °C с максимумом при ~ 150 °C и в интервале 300—800 °C с максимумами при ~375 и ~420 °C. Первый диапазон температур соответствует удалению молекулярной воды, второй — удалению оставшейся воды и ОНгрупп. Суммарная потеря массы составила 23.5 мас. %. Кривая ДТА зафиксировала два эндотермических эффекта, связанных с процессами дегидратации и дегидроксилирования сантабарбараита и экзотермические эффекты в интервале 630—800 °C.

На ИК спектре образца после нагревания до 800 °С (рис. 3, б) зарегистрировано полное отсутствие в нем воды и гидроксильных групп, а также присутствие вновь образованной фазы Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>O<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>), спектр которой согласуется со спектром № Р490 минерала граттаролаита 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







\*\* — область поглощения вазелинового масла.

Fig. 3. IR spectra of studied santabarbaraite (a) and products of its heating to 800 °C (6).

\*\* - vaseline oil absorption region.

при 1100, 1057 и 1020 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> относится к симметричным валентным колебаниям тетраэдров; дублет при 569 и 600 см<sup>-1</sup> соответствует расщепленной трижды вырожденной моде деформационных колебаний;



**Рис. 4**. Кривые нагревания изученного сантабарбараита. **Fig. 4**. Heating curves of studied santabarbaraite.

низкочастотная полоса поглощения при 430 см<sup>-1</sup> приписывается дважды вырожденной деформационной моде колебаний.

Рентгенограмма образца, прокаленного при 850 °С, содержит рефлексы трех фаз, соответствующих гематиту (карточка № 01-089-0597), родоликоиту FePO<sub>4</sub> (карточка № 00-050-1635) и граттаролаиту Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>O<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) (карточка № 00-050-1634), диагностированных в соответствии с базой данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013).

Мёссбауэровская спектроскопия. Мёссбауэровский спектр образца сантабарбараита, 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 — сантабарбараит); 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 сантабарбараит, присутствуют два типа Fe-октаэдров с различным составом лигандов — Fe<sup>3+</sup>(1) O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и Fe<sup>3+</sup>(2,3) O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, причем последние октаэдры спарены по ребру O–O. Кристаллическим аналогом аморфного сантабарбараита 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



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

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

сантабарбараита был описан двумя дублетами с соотношением интенсивностей 1:2 и равными изомерными сдвигами. Такая модель привела к хорошему результату:  ${}^{RT}IS_{\alpha-Fe} = 0.39(1) \text{ MM} \cdot \text{c}^{-1}, {}^{RT}QS_1 = 0.56(4) \text{ MM} \cdot \text{c}^{-1}, FWHM_1 = 0.38 \text{ MM} \cdot \text{c}^{-1}, {}^{RT}QS_2 = 0.87(2) \text{ MM} \cdot \text{c}^{-1}, FWHM_2 = 0.58 \text{ MM} \cdot \text{c}^{-1}, \chi^2 = 1.1(1).$  Разные квадрупольные расщепления можно объяснить разным составом лигандов в полиэдре Fe<sup>3+</sup>(1), с одной стороны, и в паре одинаковых по составу полиэдров Fe<sup>3+</sup>(2) и Fe<sup>3+</sup>(3) — с другой. Полученные данные подтверждают, что в изученном образце сантабарбараита все железо находится в степени окисления +3. Признаки магнитных взаимодействий в веществе не зафиксированы.

**Химический состав.** В составе изученного сантабарбараита (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 сантабарбараита 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.

На основании результатов электронно-зондового микроанализа (средние значения из 5 измерений), термического анализа и мёссбауэровской спектроскопии была рассчитана химическая формула изученного сантабарбараита (Fe<sup>3+</sup><sub>2.74</sub> Mg<sub>0.09</sub>Na<sub>0.14</sub>K<sub>0.03</sub>)  $_{\Sigma=3.00}$ (PO<sub>4</sub>)<sub>2.00</sub>(OH)<sub>2.57</sub>·5.02H<sub>2</sub>O, расчет проводился на сумму катионов, равную 5 атомам на формулу. Полученная формула близка к идеальной формуле сантабарбараита Fe<sup>3+</sup><sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O.

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

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

N⁰	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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

**Термохимическое исследование.** Среднее из 7 экспериментов значение измеренного на микрокалориметре Кальве суммарного теплового эффекта [ $H^{\circ}(973 \text{ K})$ – $-H^{\circ}(298.15 \text{ K})$ + $\Delta_{\text{раств}}H^{\circ}(973 \text{ K})$ ] составило 1263.0 ± 11.2 Дж/г = 610.9 ± 5.4 кДж/моль (M = 483.69 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 сантабарбараита:

$$2.74/2 \text{ Fe}_{2}O_{3} + 0.09 \text{MgO} + 0.14/2 \text{ Na}_{2}O + 0.03/2 \text{ K}_{2}O + P_{2}O_{5} + 12.61/3 \text{ Al}(\text{OH})_{3} = = (\text{Fe}_{2.74}^{3+} \text{Mg}_{0.09} \text{Na}_{0.14} \text{K}_{0.03})_{\Sigma=3.00} (\text{PO}_{4})_{2.00} (\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02 \text{H}_{2}O + 12.61/6 \text{ Al}_{2}O_{3},$$
(1)

$$\Delta_{\text{p-ции(1)}} H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 2.74/2 \Delta H \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 0.09 \Delta H \text{MgO} + 0.14/2 \Delta H \text{Na}_2 \text{O} + 0.03/2 \Delta H \text{K}_2 \text{O} + \Delta H \text{P}_2 \text{O}_5 + 12.61/3 \Delta H \text{Al}(\text{OH})_3 - 0.000 \text{ C} \text{O}_3 + 0.000 \text{ C}$$

$$-\Delta H (Fe_{2.74}^{3+} Mg_{0.09} Na_{0.14} K_{0.03})_{\Sigma=3.00} (PO_4)_{2.00} (OH)_{2.57} \cdot 5.02 H_2 O - 12.61/6 \Delta HAl_2 O_3, \quad (2)$$

$$\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ W} \text{ S} \text{ Y} \text{ Call adaptical polarity} = \Delta_{p-1100(1)}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ H}^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K}^{\circ} + 2.74/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ Fe}_{2}\text{O}_{3} + 0.09 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ MgO} + 0.14/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ Na}$$

$$+ 0.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ PO} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ K} \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ O} + 4.03/2 \Delta_{f}H^{\circ}(29$$

$$(0.03/2 \Delta_f \Pi (298.13 \text{ K}) \text{K}_2 \text{O} + \Delta_f \Pi (298.13 \text{ K}) \text{F}_2 \text{O}_5 + \Omega_5 \text{O}_5 \text{O}_5$$

 $^{0}$ 

+ 12.61/3 
$$\Delta_f H^{\circ}$$
 (298.15 K)Al(OH)<sub>3</sub>-12.61/6  $\Delta_f H^{\circ}$  (298.15 K)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3)

и сантабарбараита идеального состава:

$$3/2 \operatorname{Fe}_{2}O_{3} + P_{2}O_{5} + 13/3 \operatorname{Al}(OH)_{3} = \operatorname{Fe}_{3}^{3+}(PO_{4})_{2}(OH)_{3} \cdot \operatorname{5H}_{2}O + 13/6 \operatorname{Al}_{2}O_{3}, \qquad (4)$$
  
$$\Delta_{\text{p-цин(4)}} H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 3/2 \Delta H \operatorname{Fe}_{2}O_{3} + \Delta H P_{2}O_{5} + 13/3 \Delta H \operatorname{Al}(OH)_{3} - - \Delta H \operatorname{Fe}_{3}^{3+}(PO_{4})_{2}(OH)_{3} \cdot \operatorname{5H}_{2}O - 13/6 \Delta H \operatorname{Al}_{2}O_{3}, \qquad (5)$$

$$\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})$$
сантабарбараит =  $\Delta_{p-ции(4)}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) + 3/2 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +

+ 
$$\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})P_{2}O_{5}$$
 + 13/3  $\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})Al(OH)_{3}$ -13/6  $\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})Al_{2}O_{3}$ , (6)

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

**Таблица 2.** Термохимические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энтальпий образования сантабарбараита и метавивианита

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

Компонент	$H^{\circ}(973 \text{ K}) - H^{\circ}(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{pactb}}H^{\circ}(973 \text{ K})$	$-\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})*$
Na <sub>2</sub> O (к.)	$-111.8 \pm 0.8^{2*}$	$414.8 \pm 0.3$
К <sub>2</sub> О (к.)	$-193.7 \pm 1.1^{2*}$	$363.2 \pm 2.1$
MgO (периклаз)	$36.38 \pm 0.49^{3*}$	$601.6\pm0.3$
FeO (к.)	$-60.5 \pm 2.4^{4*}$	$272.0 \pm 2.1$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	$107.38 \pm 0.59^{5*}$	$1675.7 \pm 1.3$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	$171.6 \pm 1.9^{6*}$	$826.2 \pm 1.3$
Al(OH) <sub>3</sub> (гиббсит)	$172.6 \pm 1.9^{7*}$	$1293.1 \pm 1.2$
Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> (к.)	$-326.48 \pm 1.21^{8*}$	1504.90.5

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

**Таблица 3**. Термодинамические свойства водных фосфатов железа из окисленных руд Камыш-Бурунского месторождения (Крым) при T = 298.15 К\*

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

Минерал	$-\Delta_{\!_f} H^\circ,$ кДж/моль	<i>S</i> <sup>° 2</sup> *, Дж/(моль∙К)	$-\Delta_{\!\!f}G^{\circ 3*},$ кДж/моль
Вивианит <sup>4*</sup> Fe <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>.8</sup> H <sub>2</sub> O Fe <sub>2.32</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0.33</sub> Mg <sub>0.35</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>0.33</sub> <sup>.7.67</sup> H <sub>2</sub> O	$5119 \pm 19$ $5217 \pm 11$	571 558	$4439 \pm 19$ $4540 \pm 11$
Mетавивианит $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$ ·6H <sub>2</sub> O	4967 ± 16 <sup>5</sup> *	520	4309 ± 16
Сантабарбараит ( $Fe_{2.74}^{3+}Mg_{0.09}Na_{0.14}K_{0.03}$ )( $PO_4$ ) <sub>2.00</sub> (OH) <sub>2.57</sub> · 5.02H <sub>2</sub> O $Fe_3^{3+}(PO_4)_2$ (OH) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$\begin{array}{l} 4849 \pm 12^{6*} \\ 4900 \pm 12^{7*} \end{array}$	489 494	$4223 \pm 12$ $4257 \pm 12$

\* Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок;

<sup>2\*</sup> — оценено по методу Латимера; <sup>3\*</sup> — рассчитано по формуле  $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \cdot \Delta_f S^\circ$ ; <sup>4\*</sup> — по данным (Ogorodova et al. 2017); <sup>5\*</sup> — оценено в настоящей работе по калориметрическим данным для природного образца вивианита (Ogorodova et al., 2017); <sup>6\*</sup> — получено в настоящей работе методом калориметрии растворения; <sup>7\*</sup> — рассчитано в настоящей работе с использованием калориметрических данных для природного образца сантабарбараита.

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  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$ ·6H<sub>2</sub>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):

$$FeO + Fe_2O_3 + P_2O_5 + 14/3 Al(OH)_3 = Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O + 14/6 Al_2O_3,$$
(7)  

$$\Delta_{p-1UHU(7)} H^0(298.15 \text{ K}) = \Delta HFeO + \Delta HFe_2O_3 + \Delta HP_2O_5 + 14/3 \Delta HAl(OH)_3 - \Delta HFe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O - 14/6 \Delta HAl_2O_3,$$
(8)  

$$\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ метавивианит} = \Delta_{p-1UHU(7)} H^{\circ}(298.15 \text{ K}) + \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})FeO +$$

 $\Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})\text{Fe}_{2}\text{O}_{3} + \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})\text{P}_{2}\text{O}_{5} + 14/3 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})\text{Al}(\text{OH})_{3} - -14/6 \Delta_{f}H^{\circ}(298.15 \text{ K})\text{Al}_{2}\text{O}_{3}.$ (9)

Величина  $\Delta H$ Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O получена пересчетом калориметрических данных по растворению природного вивианита (Ogorodova et al., 2017) на молекулярную массу метавивианита (M = 499.59 г/моль), термохимические данные для других компонентов реакции (7) приведены в табл. 2.

Расчет величин стандартной энтропии  $S^{\circ}(298.15 \text{ K})$  (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  $\Delta_f S^{\circ}(298.15 \text{ K})$  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  $\Delta_f G^{\circ}(298.15 \text{ K})$ , также представленные в табл. 3.

#### ГРИЦЕНКО и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизмы окисления вивианита и образования сантабарбараита рассмотрены в целом ряде работ. Существует несколько гипотез, объясняющих процесс формирования сантабарбараита. Н. В. Чуканов и соавторы (Chukanov et al., 2012) утверждают, что естественное низкотемпературное окисление вивианита приводит к серии превращений вивианит → частично окисленный вивианит → метавивианит → Fe<sup>3+</sup> — аналог метавивианита  $\rightarrow$  сантабарбараит, обосновывая данное утверждение сходством кристаллических структур минералов (за исключением сантабарбараита), облегчающим превращения. В этой работе изучались однородные кристаллы метавивианита. Механизм его образования и взаимоотношения фаз не анализировались. Существование нескольких промежуточных соединений с различным соотношением Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> описано в работе (Попов, 1938), образование промежуточной триклинной фазы — метавивианита Fe<sup>2+</sup> Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – в работах (Чуканов, 2005; Prot et al., 2021). Ряд исследователей полагает, что кристаллический вивианит окисляется до рентгеноаморфного состояния (сантабарбараита), 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 (сантабарбараит). В работах (Sameshina et al., 1985; Mengmeng et al., 2021) показано, что в процессе окисления вивианит может заместиться как метавивианитом, так и сантабарбараитом 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  $Fe^{2+}_{2.32}Fe^{2+}_{0.33}Mg_{0.35}(PO_4)_2(OH)_{0.33}$ <sup>-7.67</sup>H<sub>2</sub>O.

Поскольку прямые геологические наблюдения не позволили сделать однозначный вывод о механизме и стадийности преобразования вивианита в сантабарбараит, 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 сантабарбараита (реакция (11)):

$$Fe_3^{2+}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 1/2 O_2 = Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O + H_2O,$$
(10)

$$\operatorname{Fe}_{3}^{2+}(\operatorname{PO}_{4})_{2} \cdot 8\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + 3/4\operatorname{O}_{2} = \operatorname{Fe}_{3}^{3+}(\operatorname{PO}_{4})_{2}(\operatorname{OH})_{3} \cdot 5\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + 3/2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}.$$
 (11)

Значительно более отрицательное значение  $\Delta_{p-ции(11)} G^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -174 \text{ кДж}$  по сравнению с  $\Delta_{p-ции(10)} G^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -114 \text{ кДж}$  свидетельствует о том, что более предпочтительна вторая реакция. Это согласуется с предположением о непосредственном замещении вивианита сантабарбараитом, 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, сантабарбараит развивается непосредственно по кристаллам вивианита. Образования сантабарбараита по метавивианиту нами обнаружено не было. Метавивианит был диагностирован только в найденном в карьере Е мелкозернистом ярко-синем порошковатом агрегате, где он образует тесные срастания 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 сантабарбараита. 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 см<sup>-1</sup>) и либрационным колебаниям (792/807 см<sup>-1</sup>) воды и гидроксильных групп из октаэдрических лигандов ионов железа.

(10	Вивианит (ICDD № 01-080-9696)		Исследованный		Метавивианит (Chukanov et al. 2012)		
<i>d,</i> Å	I	hkl	<i>d,</i> Å	I	<i>d,</i> 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.** Данные порошковой рентгенографии вивианита и метавивианита **Table 4**. Х-ray powder diffraction data of vivianite and metavivianite

## Таблица 4 (окончание)

(IC	Виві СDD № (	ианит )1-080-9696)	Исследо обра	ванный зец	Метавивианит (Chukanov et al., 2012)		
<i>d,</i> Å	Ι	hkl	<i>d,</i> Å	Ι	<i>d,</i> Å	Ι	hkl
					2.589	3	3—20
2.534	13	-241	2.530	10			
			2.432	23	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
			2.006	2	2.004	4	221, 131
1.967	3	401	1.974	6			
			1.959	3	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 метавивианита в более окислительных обстановках, а не в процессе окисления образовавшегося ранее вивианита. Синтез метавивианита из оксидов железа и фосфора в растворе был проведен и описан в работе (Chiba et al., 2020). Метавивианит был установлен нами в ассоциации с вивианитом в образцах из Керченского железорудного бассейна, однако механизм образования метавивианита и его генетическое взаимоотношение с вивианитом и сантабарбараитом остались до конца не выясненным; сантабарбараит, по нашим наблюдениям, образует частичные или полные псевдоморфозы по кристаллам вивианита.

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 сантабарбараита из различных месторождений, содержание которых в исходном вивианите часто было ниже предела обнаружения методами микрозондового анализа. Суммарное содержание Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в сантабарбараите Меднорудянского месторождения во многих анализах превышает 0.6 мас. % (Пономарев и др., 2017), сантабарбараит 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 сантабарбараите из Керчи содержание оксидов натрия и калия составляет 1—1.5 мас. % (табл. 1). Возможно, окисление вивианита и метавивианита и замещение их сантабарбараитов в Керченском железорудном бассейне происходило при активном участии соленых морских вод. На Камыш-Бурунском месторождении участок, где наиболее широко распространен сантабарбараит, 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.

Работа выполнена по госбюджетным темам: «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» номер ЦИ-ТИС 121061600049-4 и «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии» номер ЦИТИС АААА-А16-116033010121-7.

Авторы выраражают благодарность И.В. Пекову за конструктивные замечания и ценные советы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Дедушенко С.К., Вяткин С.В., Ксенофонтов Д.А., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. Аs-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 пиропа // 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. **2018а.** № 5. С. 485—489.

*Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А. Брызгалов И.А.* Калориметрическое изучение природного анапаита // Геохимия. **20186**. № 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., Ксенофонтов 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. Сантабарбараит 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.

#### Santabarbaraite from the Kamysh-Burunsky Iron Ore Deposit, Crimea

# Yu. D. Gritsenko<sup>a, b,\*</sup>, L. P. Ogorodova<sup>a, \*\*</sup>, M. F. Vigasina<sup>a</sup>, D. A. Ksenofontov<sup>a</sup>, S. K. Dedushenko<sup>c</sup>, L. V. Melchakova<sup>a</sup>, I.P. Bolshiyanov<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia <sup>b</sup>Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia <sup>c</sup>NUST MISIS, Moscow, Russia <sup>d</sup>Borissiak Paleontological Institute RAS, Moscow, Russia <sup>\*</sup>e-mail: ygritsenko@rambler.ru <sup>\*\*</sup>e-mail: logor48@mail.ru

Santabarbaraite of composition  $(Fe_{2.74}^{3+}Mg_{0.09}Na_{0.14}K_{0.03})_{\Sigma=3.00}(PO_4)_{2.00}(OH)_{2.57}$ 5.02H<sub>2</sub>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 2PbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition, the first data on enthalpy of the formation of studied santabarbaraite ( $-4849 \pm 12 \text{ kJ/mol}$ ) and santabarbaraite of the ideal composition  $Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_3$ ·5H<sub>2</sub>O ( $-4900 \pm 12 \text{ kJ/mol}$ ) were obtained; for them, entropies (489 and 494 J/(mol<sup>-</sup> K) and Gibbs energies of formation were calculated ( $-4223 \pm 12 \text{ and } -4257 \pm 12 \text{ kJ/mol}$ ), respectively. Calculation of the Gibbs energy of vivianite oxidation reactions confirmed the preference for the formation of santabarbaraite over vivianite bypassing intermediate stage of the metavivianite formation.

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

#### REFERENCES

*Bae S., Sihn 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. Miner. 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,  $Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}(PO_{4})_{2}(OH)_{2}$ '6H<sub>2</sub>O: new data and formula revision. *Miner. Mag.* **2012.** Vol. 76. N 3. 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 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>), 8H<sub>2</sub>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. N 2. 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. N 10. 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.** N 3. P. 63–73 (in Russian).

*Kiseleva I.A.* Thermodynamic properties and stability of pyrope. *Geochemistry.* **1976.** N 6. 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,  $Fe_3(PO_4)_2(OH)_3$ ·5H<sub>2</sub>O, a new ferric iron phosphate from Germany, and its close relation to wavellite. *Eur. J. Miner.* **2006.** N 18. 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–oxidizingbacteria *Geobiology*. **2009.** Vol. 7. P. 373–384.

*Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovsky 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.** N 9. 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.** N 9. 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.** N 5. 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. 20186. N 4. 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.** N 2. 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. Int.* **2022.** N 11. 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.** N 26. P. 258–268 (*in Russian*).

*Ponomarev V.S., Erokhin Yu.V., Pekov I.V., Chukanov N.V.* Santabarbaraite from the oxidation zone of the Mednorudyanskoye 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. Miner.* **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,  $Fe_3(PO_4)_2$   $^{\circ}8H_2O$ , 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<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1995.** N 2131.461 p.

*Rothe M., Frederichs T., Eder M., Kleeberg A., Hupfer M.* Evidence for vivianite formation and its contribution tolong–term phosphorus retention in a recent lake sediment: anovel 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 barićite. 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. N 9. P. 2623–2633.

Yurk 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*).