

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МАНГАНИЛЬВАИТ ИЗ ДАЛЬНЕГОРСКА (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ): КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2025 г. Д. чл. Ю. Д. Гриценко^{1, 2, *}, М. Ф. Вигасина¹, Н. В. Зубкова¹,
Л. П. Огородова^{1, **}, Д. А. Ксенофонов¹, А. В. Дзубан³, С. К. Дедушенко⁴,
Л. В. Мельчакова¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
Воробьевы горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Воробьевы горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

⁴ НИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию: 09.10.2024 г.

После доработки: 23.12.2024 г.

Принята к публикации: 27.01.2024 г.

Впервые проведено комплексное физико-химическое исследование манганильвайта (Первый Советский рудник, Дальнегорск, Приморский край) методами рентгеноструктурного, электронно-зондового и термогравиметрического анализов, ИК- и мессбауэровской спектроскопии. Химическая формула минерала $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.04}^{2+}\text{Mg}_{0.01})(\text{Mn}_{0.65}^{2+}\text{Fe}_{0.35}^{2+})(\text{Fe}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{1.00}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.00}$. Уточнена структура манганильвайта ($R = 0.0272$ для 896 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$). Минерал ромбический, пространственная группа *Pnam*, параметры элементарной ячейки: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3)$ Å, $V = 669.76(6)$ Å³. Методом расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования манганильвайта $\text{Ca}_{1.0}(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$ (-3778.8 ± 7.5 кДж/моль), рассчитаны значения $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) для ильвайта $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ и манганильвайта идеализированного состава $\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ (-3739.9 ± 8.7 и -3795.5 ± 7.2 кДж/моль соответственно), рассчитаны стандартные энтропии и энергии Гиббса образования из элементов исследованного дальнегорского манганильвайта, ильвайта и манганильвайта идеализированных составов.

Ключевые слова: манганильваит, ильваит, структурный анализ, ИК-спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, термогравиметрический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, Дальнегорские месторождения

DOI: 10.31857/S0869605525010047, **EDN:** FSWEOT

ВВЕДЕНИЕ

Манганильваит — Mn-доминантный аналог ильвайта $\text{Ca}(\text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$, как самостоятельный минеральный вид был утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной Минералогической Ассоциации (ММА) в 2002 году (IMA 2002—016) на образцах с содержанием марганца 0.85—0.87

атомов на формулу (а. ф.) из скарнового месторождения Pb-Zn в Центральных Родопах (Болгария) (Vassileva et al., 2001). В работах (Bonev et al., 2005; Zotov et al., 2005) образцы «Мн-доминантного ильваита» из этого месторождения с высоким содержанием марганца ($\text{MnO} \sim 12\text{—}15 \text{ мас.}\%$), занимающего одну из кристаллографических позиций совместно с Fe^{2+} , были описаны авторами как манганильваит $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$. В списке минералов ММА манганильваит значится с формулой $\text{Ca}(\text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ (IMA list of minerals, 2021).

Ильваит $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ — островной диортосиликат железа и кальция, кристаллизующийся в ромбической (пр. гр. *Pbnm*) (Белов, Мокеева, 1954; Naga, Takéuchi, 1976) или моноклинной (пр. гр. *P2₁/a*) (Takéuchi et al., 1983) сингонии. Фазовый переход от моноклинной структуры к ромбической, по данным (Chose et al., 1984; Robie et al., 1988), происходит в интервале температур $\sim 60\text{—}80^\circ\text{C}$. По предположению (Ghose et al., 1984) температура превращения зависит от количества примесей. Основным мотивом как ромбической, так и моноклинной структуры ильваита являются сдвоенные колонки из реберносвязанных Fe^{2+}O_6 и Fe^{3+}O_6 октаэдров (*M1*), расположенные параллельно оси *c*. С октаэдрами *M1* по четырем ребрам связаны Fe^{2+}O_6 октаэдры (*M2*) большего размера, количество которых вдвое меньше. Атомы железа располагаются в двух октаэдрических позициях (*M1* и *M2*), причем позиция *M1* занята катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в соотношении 1: 1, а позиция *M2* полностью заселена катионами Fe^{2+} с примесью Mn^{2+} (Bonazzi, Bindi, 1999). Катионы Mn^{2+} предпочтительнее занимают позицию *M2*, но (с меньшей вероятностью) могут заселять позиции *M1* и *Ca*. В качестве примесей в ильваит могут входить Al, Mg, реже Ti. Координированные семью атомами кислорода катионы *Ca* и диортогруппы Si_2O_7 связывают между собой эти сложные колонки октаэдров. Моноклинная структура ильваита незначительно отличается от ромбической и характеризуется упорядочением катионных пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ в цепочках октаэдров *M1* (Takéuchi et al., 1983; Fehr et al., 2005); при этом октаэдрическая позиция *M1* расщепляется на две позиции *M11* и *M12*. Для моноклинной фазы характерно изменение угла β в диапазоне от $\sim 90.18^\circ - 90.3^\circ$ (Bunno, 1980; Fehr et al., 2005). В работе (Takéuchi et al., 1983) на основе анализа структурных параметров двух образцов моноклинного ильваита с разной степенью упорядоченности предсказано, что для полностью упорядоченного моноклинного ильваита угол β может достигать 90.45° .

Для ильваита характерно изоморфное замещение Fe^{2+} в позиции *M2* на Mn^{2+} . Высокое содержание марганца (около 15 мас.% MnO) отмечается для ильваита из скарнов грабена Осло (Норвегия) в работе (Larsen, Dahlgren, 2002) и свинцово-цинковых скарновых месторождений Болгарии (Bonev et al., 2005). В последней работе приведен обзор публикаций, посвященных находкам и исследованию обогащенных Mn образцов ильваита — с содержанием оксида марганца более 9 мас.%. Богатый марганцем ильваит обнаружен в Приморском крае (Дальнегорск, Россия) в андрадит-геденбергитовых скарнах, в Болгарии в геденбергит-везувиан-родонитовых скарнах, на Сардинии (Carrozzini, 1994; Bonazzi, Bindi, 2002). Ильваит является типичным минералом в скарнах, низкоградно-метаморфизованных богатых железом базит-гипербазитовых массивах и базальтах (Минералы, 1972; Спиридонов и др., 2001).

Изучению структуры и определению параметров элементарной ячейки ильваита посвящены работы, выполненные рентгенографическими методами (Takéuchi et al., 1983; Ghose et al., 1985; Finger, Hasen, 1987; Robie et al., 1988; Fehr et al., 2005; Makreski et al., 2007; Hirtopanu et al., 2022) и методом нейтронной дифракции (Ghose et al., 1984, 1990). В работе (Fehr et al., 2005) показано, что образцы ильваита (из различных месторождений мира) с общей формулой $\text{CaFe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{Si}_2\text{O}_8)\text{O}(\text{OH})$ независимо от количества марганца бывают как ромбическими (угол $\beta = 90^\circ$), так и моноклинными (с теоретически предсказанным углом β до 90.45°).

Результаты ИК- и КР-спектроскопического исследования ильваита приведены в работах (Makreski et al., 2007; Chukanov, 2014). Термическое поведение и структурные изменения ильваита при нагревании изучены в работах (Мозгова, Бородаев, 1965; Клемперт, Суровкин, 1966; Иванова и др., 1974; Robie et al., 1988; Bonazzi, Bindi, 1999; Bonazzi et al., 2001). Больше количество публикаций посвящено исследованию ильваита методом мессбауэровской спектроскопии (Gerard, Grandjean, 1971; Grandjean, Gerard, 1975; Nolet, 1978; Yamanaka, Takéuchi, 1979; Evans, Amthauer, 1980; Litterst, Amthauer, 1984; Xuemin et al., 1988; Carrozzini, 1994; Dotson, Evans, 1999), а также изучены Mn- и Al-содержащие синтетические аналоги ильваита (Cesena et al., 1995). В работе (Robie et al., 1988) на адиабатическом калориметре измерена теплоемкость ильваита в интервале 7—920 К, изучено термическое расширение и оценена энергия Гиббса образования из элементов. Изучению манганийльваита и обогащенного марганцем ильваита посвящено намного меньшее количество работ; главным образом, они представляют результаты структурных исследований (Yamanaka, Takéuchi, 1979; Carrozzini, 1994; Bonazzi, Bindi, 2002; Bonev et al. 2005; Fehr et al., 2005; Zotov et al., 2005), мессбауэровской (Yamanaka, Takéuchi, 1979; Zotov et al., 2005) и ИК-спектроскопии (Chukanov, 2014).

Результаты исследований химического состава и физических свойств дальнегорского ильваита были опубликованы ранее в работах Н. В. Белова и В. И. Мокевой (1954), Л. Н. Хетчикова (1956, 1960), Н. Н. Мозговой и Ю. С. Бородаева (1965), Л. Н. Хетчикова и соавторов (1999), а также в работе (Fehr et al., 2005). В большинстве работ описаны образцы ильваита, содержание MnO в которых варьирует в пределах 3—7 мас.%. Максимально высокое содержание марганца в дальнегорском ильваите (до 10—11 мас.% MnO) установлено в работах (Мозгова, Бородаев, 1965; Fehr et al., 2005). Следует отметить, что даже при высоком содержании марганца в ильваите авторы этих публикаций не называют минерал манганийльваитом или Mn-доминантным аналогом ильваита, именуя его просто ильваитом.

Целью настоящей работы явилось комплексное физико-химическое исследование дальнегорского манганийльваита и определение его термодинамических свойств (энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИИ И ИЛЬВАИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В НЕМ

На территории Дальнегорского рудного района известны пять скарново-полиметаллических месторождений — Верхнее, Первое Советское, Садовое, Николаевское и Партизанское (Хетчиков и др., 1999), которые характеризуются общими чертами геологического строения, истории формирования, минералогии, и в то же время различаются по некоторым, главным образом, текстурно-структурным особенностям. Большинство скарновых тел с полиметаллическим оруденением приурочено к глыбам или блокам триасовых известняков и зонам их контактов с алюмосиликатными породами. Отчетливо проявляется приуроченность скарновых тел к пересечениям контактов известняковых глыб разломами преимущественно северо-западного направления. Преобладающим нерудным минералом на месторождениях является геденбергит, но в рудных телах, залегающих среди силикатных пород, широко развиты аксинит и кварц. Андрадит в некоторых месторождениях распространен не менее, чем геденбергит, в некоторых рудных телах образует лишь небольшие гнезда. Преобладающими рудными минералами являются галенит и сфалерит. На месторождении Верхнее и Первое Советское встречаются участки, представленные ритмично-полосчатыми, концентрически-зональными агрегатами, состоящими из чередования зон геденбергита, ильваита и сульфидов (Хетчиков и др., 1999). Заметные скопления ильваита приурочены к крупным, прослеживающимся на большую глубину залежам,

локализованным вдоль контакта протяженных глыб известняков с алюмосиликатными породами. В мелких рудных телах, приуроченных к небольшим глыбам известняков, а также во всех скарных телах или их участках, образованных замещением алюмосиликатных пород, ильваит не наблюдается.

На Дальнегорских полиметаллических месторождениях выделяют ильваит двух генераций. Ильваит первой генерации (I) входит в состав гранат-ильваитовых, геденбергит-гранат-ильваитовых агрегатов. Ильваит второй генерации (II) ассоциирует с кварцем и кальцитом, иногда со сфалеритом и галенитом, являясь более поздним минералом, чем сульфиды. На Первом Советском руднике ильваит II также встречен в виде тонких прожилков, секущих скарные минералы и ранние сульфиды. Он наиболее обилен в местах, где эти прожилки пересекают ранние железосодержащие минералы — геденбергит, андрадит, пирротин и другие. По-видимому, за счет воздействия на эти минералы поздних растворов и происходило обогащение минералообразующих растворов железом, из которых кристаллизовался ильваит II. В этих участках пирротин часто замещается магнетитом, иногда — гематитом, что свидетельствует об увеличении фугитивности кислорода fO_2 . В открытых полостях ильваит II образует хорошо ограненные призматические кристаллы размером до нескольких сантиметров и друзы, нарастающие на сфалерит, галенит, кварц, ромбоэдрический кальцит (Хетчиков и др., 1999; Симаненко, Раткин, 2008).

Многочисленные исследования температурного режима скарных полиметаллических месторождений Дальнегорского района, основанные на изучении газовой-жидких включений в геденбергите, флюорите и сфалерите, показали, что минеральные ассоциации с ильваитом I кристаллизовались в температурном интервале 350—450 °C (Кокорин, Кокорина, 1987; Ефимова и др., 1989; Хетчиков и др., 1999). Ильваит II кристаллизуется нередко совместно с кварцем и скаленоэдрическим кальцитом при более низкой температуре. Температура его кристаллизации, оцененная по результатам гомогенизации газовой-жидких включений в кварце, составляет 200—280 °C (Хетчиков и др., 1999).

Нами изучен образец из Первого Советского рудника из научного фонда Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН (№ FN1175), который значился как ильваит. Это длиннопризматический кристалл черного цвета размерами 25×5×5 мм³ с зернами бесцветного кварца в основании, что позволяет отнести его к ильваиту второй генерации (II). Кристалл оформлен гранями призм {110}, {111} и {101} со штриховкой на гранях призмы {110}, параллельной удлинению кристалла.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав минерала определен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL Ltd., Япония) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X—Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 10.05 ± 0.05 нА. В качестве стандартов использовались диопсид N1 (MgK α), Fe₃O₄ USNM (FeK α), Mn (MnK α), диопсид N1 (SiK α), волластонит (CaK α), микроклин 107 (KK α), альбит 105 (NaK α), ильменит (TiK α). Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

Рентгеновское исследование монокристалла минерала выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCalibur S CCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0.71073$ Å) для более чем половины сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программы CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2022).

ЯГР-спектроскопическое исследование проведено на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em (ЮФУ, Ростов-на-Дону) в режиме постоянного ускорения со стандартным мессбауэровским источником $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (АО «Ритверц», Санкт-Петербург) с активностью 0.1 ГБк. Для исследования использовался образец в виде смеси порошка манганийльваита с сахарной пудрой, помещенный в стандартную кювету. Моделирование спектра осуществлялось с применением российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru). Изомерные сдвиги представлены относительно α -железа.

ИК-спектроскопическое исследование выполнено 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 порошка минерала в вазелиновом масле, нанесенной на пластинку KBr.

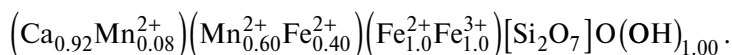
Термогравиметрический анализ проведен с использованием термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) в интервале от 25 до 1100 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в открытых тиглях из оксида алюминия в токе сухого синтетического воздуха $\{\text{O}_2 (20.9 \pm 0.5)\%, \text{N}_2 (79.1 \pm 0.5)\%; \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2 < 0.005\%\}$ со скоростью потока газа 30 мл/мин. Погрешность определения потери массы, полученная по разложению стандартного моногидрата оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не превышала 0.5 %.

Термохимическое исследование. Энтальпия образования, изученного манганийльваита, была определена методом высокотемпературной калориметрии растворения при $T = 973 \text{ K}$ в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на микрокалориметре Тиана-Кальве методом «сброса» на основании термохимического цикла, использованного нами ранее для определения энтальпии образования содержащих железо в степени окисления 2+ биотитов, аннита, шерла и вивианита (Огородова и др., 2005, 2009; Ogorodova et al., 2012, 2017). Измеряемая в ходе экспериментов по растворению величина ΔH включает приращение энтальпии при нагревании вещества от комнатной температуры до температуры 973 K $[(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}))]$, энтальпии его окисления $\Delta_{\text{окисл}} H^0(973 \text{ K})$ и растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$.

Термовесы TG 209 F1 установлены на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова; мессбауэровский спектрометр «MS1104Em» установлен на кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСИС; сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV установлен в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН. Остальное использованное оборудование установлено на геологическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Манганийльваит в изученном образце ромбический, параметры элементарной ячейки: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3) \text{ Å}$, $V = 669.76(6) \text{ Å}^3$. Структура уточнена в рамках пространственной группы $Pn\bar{a}m$ с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015) до заключительного значения $R = 0.0272$ для 896 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. В качестве исходной структурной модели были взяты данные (Bonazzi, Bindi, 2002), что обусловило использование нестандартной установки в пространственной группе $Pnma$ (№ 62). На основании полученных рентгеноструктурных данных, уточненных заселенностей позиций (Ca vs Mn и Mn vs Fe) и баланса зарядов упрощенная структурная формула изученного манганийльваита может быть записана в следующем виде:



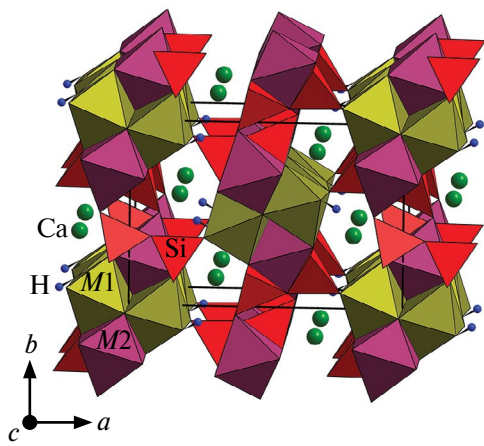


Рис. 1. Кристаллическая структура манганийльваита. Показана элементарная ячейка.
Fig. 1. Crystal structure of mangnilvaite. The unit cell is outlined.

Кристаллическая структура манганийльваита показана на рис. 1.

В табл. 1 приведены условия проведения рентгеноструктурного исследования и основные кристаллографические данные.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, условия эксперимента и параметры уточнения структуры манганийльваита

Table 1. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of mangnilvaite

Формула	$(\text{Ca}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}^{2+})(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.00}$
Формульная масса	409.45
Температура, К	293(2)
Излучение и длина волны, Å	MoKα; 0.71073
Сингония, пространственная группа, Z	Ромбическая, <i>Pnam</i> , 4
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 12.9895(7)$ $b = 8.8337(4)$ $c = 5.8370(3)$
V , Å ³	669.76(6)
Коэффициент поглощения μ, мм ⁻¹	7.479
F(000)	795
Поправка на поглощение	мультискан
Θ _{мин} /макс, °	2.789 / 28.282
Интервалы сканирования	$-15 \leq h \leq 17, -11 \leq k \leq 11, -7 \leq l \leq 6$
Число наблюдаемых рефлексов	5309
Число независимых рефлексов	905 ($R_{\text{int}} = 0.0341$)
Число независимых рефлексов [I > 2σ(I)]	896
Метод уточнения	МНК по F ²
Число уточняемых параметров	88

Таблица 1. Окончание

$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0272, wR2^* = 0.0665$
R (по всем данным)	$R1 = 0.0276, wR2^* = 0.0668$
GoF	1.276
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}, \text{e}/\text{\AA}^3$	0.75 / -0.53

Примечание. $*w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0218P)^2 + 2.1164P]$; $P = \{[\max \text{ of } (0 \text{ or } F_o^2)] + 2F_c^2\}/3$.

Координаты атомов и параметры эквивалентных смещений атомов, заселенность позиций в структуре манганильвайта даны в табл. 2.

Таблица 2. Координаты и параметры эквивалентных смещений ($U_{eq}, \text{\AA}^2$) атомов и заселенность (s. o. f.) позиций в структуре манганильвайта

Table 2. Coordinates and equivalent displacement parameters ($U_{eq}, \text{\AA}^2$) of atoms and site occupancy factors (s. o. f.) in manganilvaite

Позиция	x	y	z	U_{eq}	s. o. f.
Ca	0.81287(6)	0.36961(10)	0.75	0.0084(3)	$\text{Ca}_{0.918(13)}\text{Mn}_{0.082(13)}$
M1	0.89017(3)	0.05017(5)	0.00627(7)	0.00732(18)	$\text{Fe}_{1.00}$
M2	0.93959(5)	0.73876(7)	0.25	0.0077(2)	$\text{Mn}_{0.60(7)}\text{Fe}_{0.40(7)}$
Si1	0.95843(9)	0.36688(13)	0.25	0.0052(2)	$\text{Si}_{1.00}$
Si2	0.67976(8)	0.22640(13)	0.25	0.0052(3)	$\text{Si}_{1.00}$
O1	0.0094(2)	0.0253(4)	0.75	0.0117(7)	$\text{O}_{1.00}$
O2	0.93613(15)	0.2711(2)	0.0158(4)	0.0076(4)	$\text{O}_{1.00}$
O3	0.7768(2)	0.1072(4)	0.25	0.0078(6)	$\text{O}_{1.00}$
O4	0.67168(15)	0.3290(2)	0.0188(4)	0.0078(4)	$\text{O}_{1.00}$
O5	0.5839(2)	0.1022(4)	0.25	0.0076(6)	$\text{O}_{1.00}$
O6	0.6039(2)	0.0211(4)	0.75	0.0110(6)	$\text{O}_{1.00}$
O7=OH	0.7978(2)	0.1102(4)	0.75	0.0073(6)	$\text{O}_{1.00}$
H	0.741(2)	0.063(6)	0.75	0.014(15)	$\text{H}_{1.00}$

В табл. 3 представлены межатомные расстояния в структуре исследованного образца. Полученные данные не противоречат результатам работы (Bonazzi, Bindi, 2002) для манганильвайта с содержанием 12.86 мас.% MnO (0.74 а. ф.).

Среднее расстояние $\langle \text{Ca} - \text{O} \rangle$ (2.403 Å) и уточнение заселенности позиции Ca (Ca vs Mn) показало, что лишь незначительная часть Mn (8 %) входит в эту позицию, что хорошо согласуется с данными (Bonazzi, Bindi, 2002; Zotov et al., 2005). Среднее расстояние $\langle M1 - \text{O} \rangle = 2.077 \text{ \AA}$ очень близко к ранее полученным данным (Bonazzi, Bindi, 2002 и ссылки в этой работе) и не предполагает вхождения в эту позицию катиона Mn^{2+} . Расчет соотношения $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ в этой позиции как 1 : 1 с учетом расстояний $\langle \text{Fe}^{2+} - \text{O} \rangle = 2.135 \text{ \AA}$ и $\langle \text{Fe}^{3+} - \text{O} \rangle = 2.025 \text{ \AA}$ (Ghose, 1969) дает очень близкое значение 2.080 Å. Среднее расстояние $\langle M2 - \text{O} \rangle$ имеет завышенное значение 2.205 Å по сравнению с ильвайтами с невысоким содержанием Mn и близко к среднему расстоянию в (2+4) искаженном M2-октаэдре с существенным замещением Fe^{2+} на Mn (Bonazzi, Bindi, 2002, Zotov et al., 2005).

Химический состав. На основании результатов электронно-зондового микроанализа (средние значения из 14 измерений) изученный манганильвайт имеет следующий химический состав, мас.% (с указанием среднеквадратичной ошибки и диапазона значений): $\text{Na}_2\text{O } 0.03 \pm 0.03$ (0—0.17); $\text{CaO } 12.93 \pm 0.21$ (12.42—13.50); $\text{FeO } 40.96 \pm 0.31$ (40.29—41.96);

Таблица 3. Некоторые межатомные расстояния (Å) в изученном манганильваите

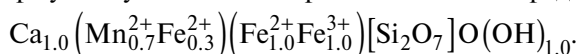
Table 3. Selected interatomic distances (Å) in the studied manganiilvaite

<i>M1</i> — O7	1.990(2)	Ca — O7	2.300(3)	
— O2	2.042(2)	— O2	2.393(2) × 2	
— O1	2.042(2)	— O3	2.400(3)	
— O3	2.109(2)	— O4	2.440(2) × 2	
— O4	2.117(2)	— O5	2.454(3)	
— O1	2.164(2)	<Ca — O>	2.403	
< <i>M1</i> — O>	2.077	Si1 — O6	1.584(3)	
<i>M2</i> — O6	2.004(3)	— O2	1.633(2) × 2	
— O1	2.186(3)	— O5	1.652(3)	
— O2	2.241(2) × 2	<Si1 — O>	1.626	
— O4	2.278(2) × 2	Si2 — O4	1.629(2) × 2	
< <i>M2</i> — O>	2.205	— O3	1.642(3)	
		— O5	1.659(3)	
		<Si2 — O>	1.640	
Н-связь				
<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>d</i> <i>D</i> —H, Å	<i>d</i> H— <i>A</i> , Å	<i>d</i> <i>D</i> — <i>A</i> , Å	∠ <i>D</i> —H— <i>A</i> , °
OH—H...O6	0.849(10)	1.82(2)	2.638(4)	163(6)

MnO 11.98 ± 0.37 (11.03—12.99); MgO 0.11 ± 0.04 (0—0.21); SiO₂ 29.41 ± 0.18 (29.08—29.95); TiO₂ 0.02 ± 0.02 (0—0.09); сумма: 95.44 мас.%. Количество H₂O, рассчитанное по данным рентгеноструктурного анализа (табл. 2), составляет 2.21 мас.%.

Эмпирическая формула манганильваита, рассчитанная на Ca + Fe³⁺ + 2Fe²⁺ + 2Si = 6 на формулу имеет вид (Ca_{0.95}Mn_{0.04}Mg_{0.01})(Mn_{0.65}Fe_{0.35}²⁺)(Fe_{1.00}²⁺Fe_{1.00}³⁺)[Si₂O₇]O(OH)_{1.00} и согласуется с полученной на основе рентгеноструктурного анализа. Расчет формулы произведен с учетом данных электронно-зондового анализа, рентгеноструктурного анализа по заселенности структурных позиций катионами кальция, марганца и железа, а также с учетом соотношения Fe²⁺/Fe³⁺ в позиции *M1* равным 1 : 1. Ошибка атомных формульных коэффициентов, оцененная на основании приведенных выше средне-квадратичных отклонений в значениях содержания оксидов, не превышает 0.02 а. ф.

Упрощенная формула изученного минерала может быть представлена в виде:



Все термодинамические константы, полученные в настоящей работе, рассчитаны с использованием этой формулы.

Для ильваита Дальнегорских месторождений характерна довольно широкая изменчивость состава, в наибольшей степени касающаяся соотношения Mn²⁺ и Fe²⁺. Составы большого количества образцов дальнегорского ильваита приведены в работах (Takéuchi et al. 1983; Хетчиков и др., 1999; Симаненко, Раткин, 2008). Все исследователи отмечают значительное количество марганца, а также характерное увеличение содержания марганца от более ранних ассоциаций к более поздним. Ильваит I в ассоциации с геденбергитом, андрадитом, пирротинном обычно содержит 3—5 мас.% MnO, ильваит II в ассоциации с кварцем и кальцитом — 7—9 мас.% MnO, а изредка до 11—12 мас.% MnO, что отвечает уже манганильваиту.

Согласно данным работ (Takéuchi et al. 1983; Хетчиков и др., 1999; Zotov et al., 2005; Симаненко, Раткин, 2008; Endo, 2017), ильваит и манганильваит образуют непрерывную серию твердых растворов. Содержание других компонентов, в первую очередь

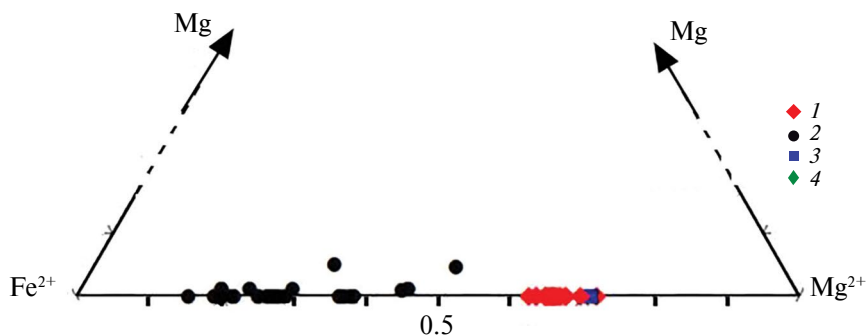


Рис. 2. Соотношение двухвалентных $M2$ -катионов в минералах серии ильваит — манганильваит из Дальнегорских месторождений: 1 — настоящее исследование; 2 — по данным (Хетчиков и др., 1999; Симаненко, Раткин, 2008); 3 — по данным RRUFF ID: R060474.2.

Fig. 2. $M2$ -site occupancy in minerals of the ilvaite — manganilvaite series from the Dalnegorsk deposits: 1 — present study; 2 — according to data (Khetchikov et al., 1999; Simanenko, Ratkin, 2008); 3 — according to RRUFF ID: R060474.2.

магния, не превышает 0.2 а. ф. (0.5 мас.% MgO) (Хетчиков и др., 1999). На рис. 2 представлены данные, полученные в настоящей работе, и результаты других авторов. По составу изученный в настоящей работе образец является промежуточным членом серии твердых растворов, а по содержанию Mn^{2+} в позиции $M2$ относится к минеральному виду манганильваиту.

ЯГР спектроскопия. Полученный ЯГР (мессбауэровский) спектр изученного образца при комнатной температуре (рис. 3, а) соответствует спектру манганильваита,

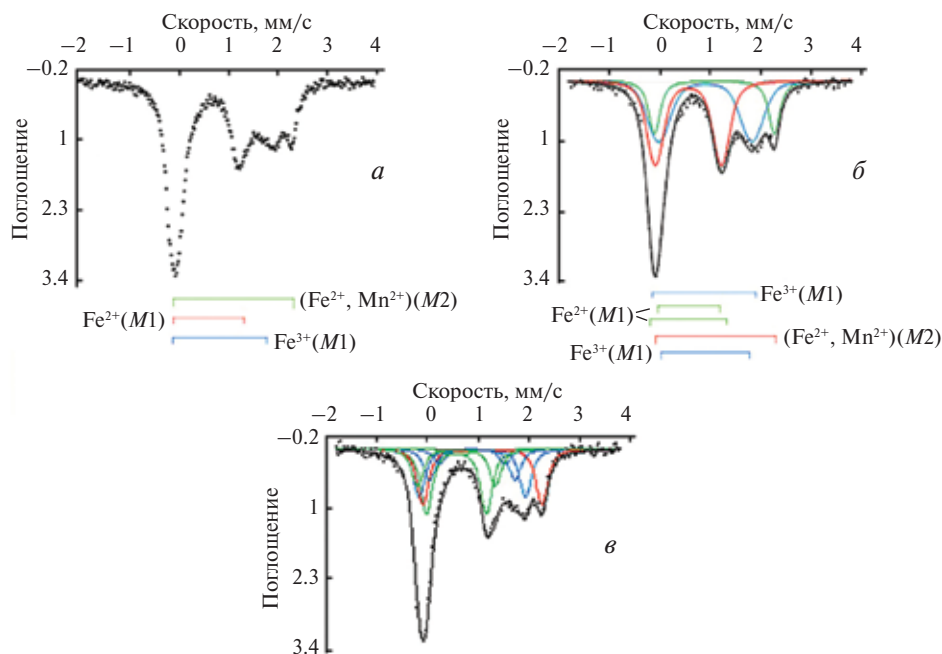


Рис. 3. Мессбауэровский спектр изученного образца манганильваита: (а) экспериментальный спектр при комнатной температуре, результаты математической обработки спектра по модели I (б) и по модели II (в).

Fig. 3. Mössbauer spectrum of manganilvaite: (a) experimental spectrum at room temperature, results of mathematical processing of the spectrum using model I (b) and model II (c).

представленному в работе (Zotov et al., 2005); в спектре зарегистрировано четыре выраженных максимума поглощения. Спектр может быть описан тремя симметричными дублетами (модель I, рис. 3, б), что дает значение критерия согласия Пирсона $\chi^2 = 1.7(1)$. Модель может быть улучшена, если три дублета заменить на три серии дублетов с равными изомерными сдвигами в каждой серии и равными ширинами всех линий на половине их высоты (модель II, рис. 3, в). Такая модель улучшает критерий согласия Пирсона: $\chi^2 = 1.2(1)$. Параметры обеих моделей представлены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры моделирования мессбауэровского спектра дальнегорского манганильваита для моделей I и II

Table 4. Parameters for modeling the Mössbauer spectrum of Dalnegorsk manganilvaite for models I and II

Квадрупольные дублеты	Средняя длина связи $M-O$, Å	Изомерный сдвиг IS , мм/с		Квадрупольное расщепление QS , мм/с		Полная ширина линии на половине высоты Γ , мм/с		Относительная площадь A , %	
		1	2	1	2	1	2	1	2
$Fe^{3+}(M1)$	2.077	0.57(3)	0.57(1)	1.31(6)	1.19(3) 1.55(8) 0.3(2)	0.40	0.28	41	25 14 2
$Fe^{2+}(M1)$	2.077	0.91(3)	0.89(3)	1.85(7)	2.11(5) 1.7(1) 1.3(1)	0.56	0.28	40	19 12 6
$(Fe^{2+}, Mn^{2+})(M2)$	2.205	1.09(2)	1.09(2)	2.38(4)	2.36(4)	0.27	0.28	19	22

Полученные данные согласуются с результатами расчета кристаллохимической формулы по данным микрозондового анализа, а также с результатами определения заселенности позиций по данным структурного анализа, согласно которым катионы Fe^{2+} находятся в двух неэквивалентных кристаллографических позициях ($M1$ и $M2$), вместе с катионами Fe^{3+} они заселяют позицию $M1$ в соотношении 1 : 1, а позицию $M2$ они занимают совместно с катионами Mn^{2+} .

ИК-спектроскопия. Спектр инфракрасного поглощения изученного образца манганильваита, полученный в настоящей работе (рис. 4, а), в спектральной области 400—1050 cm^{-1} согласуется со спектрами манганильваита из Болгарии (Осиково, Центральные Родопы) (Bonev et al., 2005) и из России (Дальнегорск, Приморский край) (Chukanov, 2014; спектр № Sid1). Как отмечалось в работах (Мозгова, Бородаев, 1965; Bonev et al., 2005), посвященных исследованию образцов ильваита с различным содержанием марганца, ИК-спектры ильваита и манганильваита практически совпадают.

Отнесение полос поглощения в спектре ильваита может быть проведено по данным работы (Makreski et al., 2007). Валентные колебания диортогрупп Si_2O_7 проявляются широкой многокомпонентной полосой поглощения в диапазоне 800—1050 cm^{-1} : интенсивная компонента с максимумом при 1037 cm^{-1} и слабая полоса при 980 cm^{-1} приписываются асимметричным валентным колебаниям связей $Si-O$ с немостиковым кислородом в кремнекислородных тетраэдрах; малоинтенсивная компонента с максимумом при 955 cm^{-1} и интенсивная полоса при 901 cm^{-1} приписываются симметричным валентным колебаниям этих связей; узкую полосу средней интенсивности при 818 cm^{-1} относят к асимметричным валентным колебаниям связей $Si-O$,

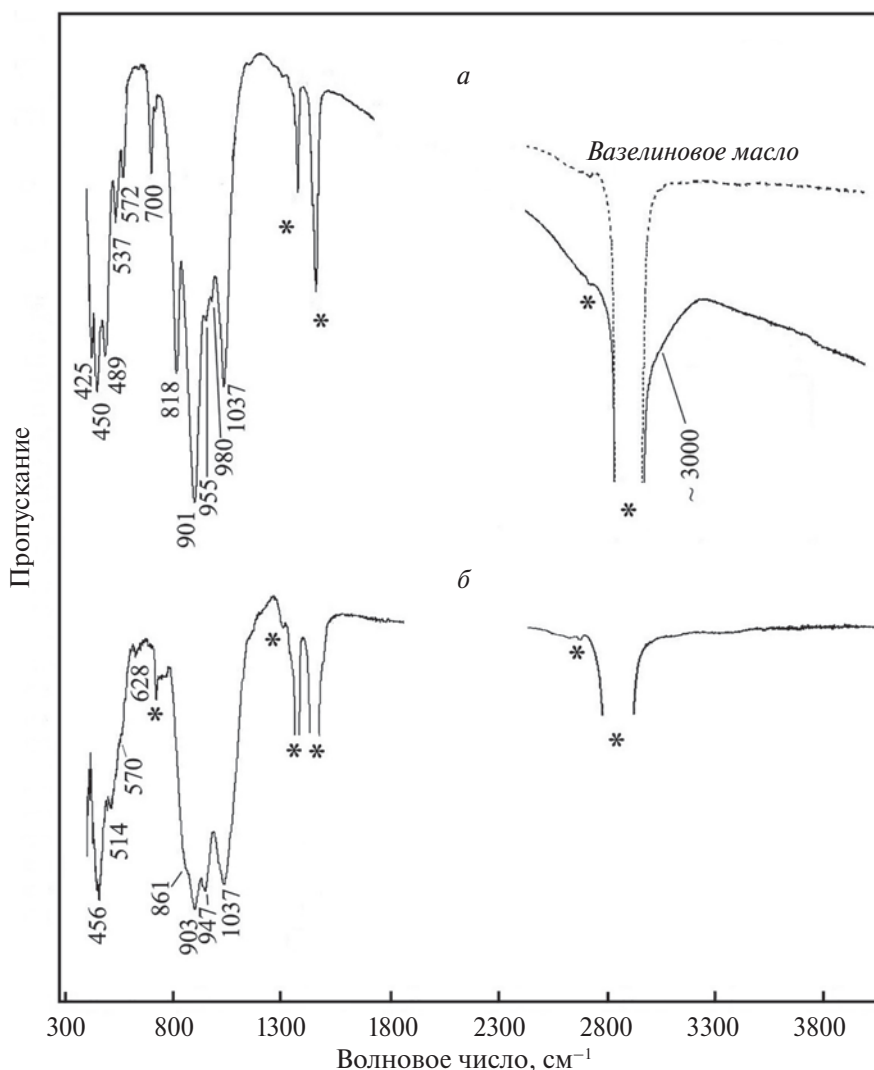


Рис. 4. Спектры инфракрасного поглощения изученного манганилваита (а) и продуктов его нагревания до 820 °С (б); * — область поглощения вазелинового масла.

Fig. 4. IR spectra of studied manganilvaite (a) and products of its heating to 820 °C (b); * — vaseline oil absorption region.

связывающих колонки Fe^{2+}O_6 -октаэдров; узкая линия при 700 см^{-1} приписывается асимметричным валентным колебаниям связей в цепочках $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, соединяющих сдвоенные тетраэдры через мостиковый кислород; две слабоинтенсивные полосы поглощения при 572 и 537 см^{-1} и полоса при 450 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям в этих цепочках $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$; полосы с максимумами поглощения при 489 и 425 см^{-1} относятся к трансляционным колебаниям ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} октаэдрах. В высокочастотной области $\sim 2700\text{—}3260\text{ см}^{-1}$ в спектре изученного в настоящей работе образца зарегистрирована широкая полоса, отвечающая валентным колебаниям гидроксильных групп.

Термогравиметрический анализ.

Термогравиметрическая кривая (ТГ) нагревания образца в потоке воздуха представлена на рис. 5.

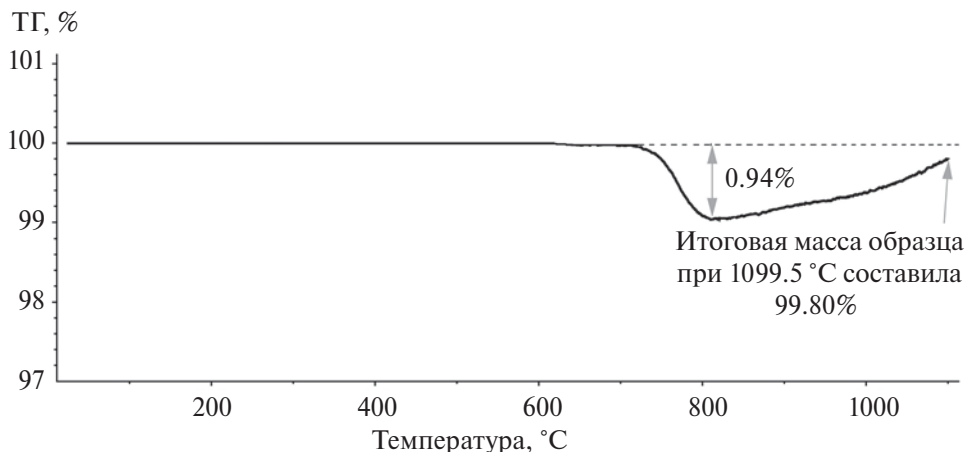


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая нагревания изученного манганильваита.

Fig. 5. Thermogravimetric heating curve of the studied manganilvaite.

Минерал устойчив до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$, что подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования продукта его нагревания до этой температуры: полученный спектр полностью идентичен спектру исходного образца (рис. 4, *a*). В интервале температур $700\text{--}820^\circ\text{C}$ наблюдается потеря массы, составляющая 0.94%. Для фиксации изменений, произошедших в веществе к температуре 820°C , были проведены рентгенофазовый анализ (табл. 5) и ИК-спектроскопическое исследование (рис. 4, *b*) продукта нагревания до этой температуры. По рентгенограмме в полученном после нагревания веществе были диагностированы, в соответствии с базой данных JCPDS-ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013), четыре кристаллические фазы: геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (карточка № 00-024-0204), гематит Fe_2O_3 (карточка № 01-073-0603), магнетит Fe_3O_4 (карточка № 01-089-0951) и якобит $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (карточка № 01-089-3744), а также было зафиксировано наличие аморфной фазы.

Таблица 5. Данные порошковой рентгенографии продукта нагревания манганильваита до 820°C

Table 5. XRD data on manganilvaite heated up to 820°C

d , Å	I , %	Отнесение *
6.54	143	Hd
4.87	34	Mag, Jcb
4.75	41	Hd
4.49	28	
3.679	30	Hem
3.263	84	Hd

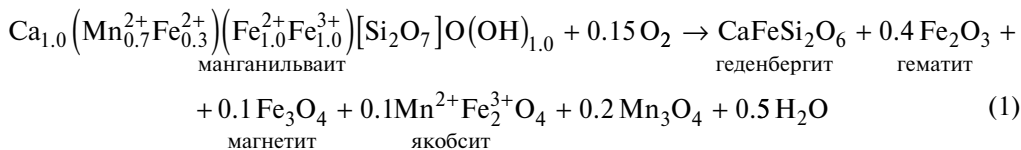
Таблица 5. Окончание

$d, \text{\AA}$	$I, \%$	Отнесение *
3.015	764	Hd, Mag
2.982	182	Mag, Jcb
2.921	103	Hd
2.703	44	Hem
2.595	241	Hd
2.548	1000	Hd, Mag, Jcb
2.437	18	Mag, Jcb
2.335	29	
2.243	65	Hd
2.1501	97	Hd
2.109	113	Hd, Mag, Jcb
2.035	78	
1.878	25	
1.764	34	Hd
1.724	20	Mag, Jcb
1.690	65	Hd
1.639	134	Hem, Hd, Mag
1.625	116	Hd, Mag, Jcb
1.543	25	
1.520	24	
1.491	192	Jcb
1.441	40	Mag
1.422	43	Mag, Jcb
1.345	127	Mag

Примечание. * Hd — геденбергит, Mag — магнетит, Jcb — якобит, Hem — гематит.

В ИК-спектре продукта прокаливания при 820 °С полностью отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, что подтверждает полное дегидроксилирование исходного минерала. Спектр вещества в области ниже 1100 см⁻¹ также претерпел изменения по сравнению со спектром манганильвайта, связанные с разрушением структуры минерала: в спектре отсутствуют полосы поглощения при 537 и 700 см⁻¹, приписываемые деформационным и валентным колебаниям цепочек Si—O—Si, связывающих кремнекислородные тетраэдры через мостиковый кислородный атом; кроме того не зарегистрирована полоса поглощения с максимумом при 818 см⁻¹, относящаяся к асимметричным валентным колебаниям связей Si—O, связывающих колонки Fe²⁺O₆-октаэдров. Также в спектре были зарегистрированы полосы поглощения, которые могут быть отнесены к спектрам ИК-поглощения кристаллических фаз, диагностированных рентгенофазовым методом — геденбергита CaFeSi₂O₆ (903, 861, 628, 514, 459 см⁻¹), гематита Fe₂O₃ (456 см⁻¹) и магнетита Fe₃O₄ (570 см⁻¹). Полученные данные согласуются с результатами работы (Мозгова, Бородаев, 1976), в которой отмечается, что порошковая дифрактограмма прокаленного до 900 °С образца ильвайта близка к дифрактограмме геденбергита.

Таким образом, на основании проведенных исследований возможная схема реакции разложения манганильвайта при нагревании до температуры 820 °С может быть записана следующим образом:



Присутствие кристаллической фазы гаусманнита Mn_3O_4 не было зафиксировано на порошковой дифрактограмме; по-видимому, состав Mn_3O_4 имеет зарегистрированная аморфная фаза.

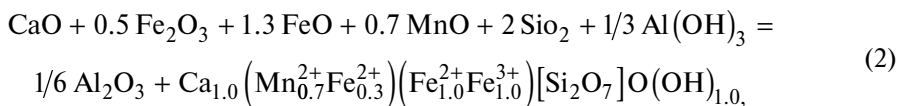
Зарегистрированное на термогравиметрической кривой уменьшение массы образца (0.94 %) представляет собой сумму уменьшения массы за счет дегидроксилирования ильваита и увеличения массы за счет его окисления. Рассчитанное по реакциям (1) и (2) количество присоединившегося кислорода составляет 1.18 % от массы исходного образца. Таким образом, количество выделившейся воды получилось равным 2.12 %, что согласуется с теоретическим содержанием воды в манганийльваите ~ 2.2 %.

При нагревании выше 820 °C происходит дальнейшее окисление Fe^{2+} и образование новой фазы. На рентгенограмме образца, нагретого до 1000 °C зарегистрированы линии, соответствующие андрадиту $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+} [\text{SiO}_4]_3$.

Термохимическое исследование

В результате термохимического исследования на микрокалориметре Кальве для изученного манганийльваита состава $\text{Ca}_{1.0} \left(\text{Mn}_{0.7}^{2+} \text{Fe}_{0.3}^{2+} \right) \left(\text{Fe}_{1.0}^{2+} \text{Fe}_{1.0}^{3+} \right) [\text{Si}_2\text{O}_7] \text{O}(\text{OH})_{1.0}$ получено среднее из 7 экспериментов по растворению значение величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{окисл}} H^0(973 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$, равное $577.5 \pm 13.1 \text{ Дж/г} = 235.7 \pm \pm 5.4 \text{ кДж/моль}$ ($M = 408.16 \text{ г/моль}$), погрешность определена с вероятностью 95 %.

На основании полученных данных была рассчитана по реакции (2) и уравнениям (3) и (4) энтальпия образования из элементов изученного манганийльваита.



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{р-ции}(3)} H^0(298.15 \text{ K}) = \Delta H \text{CaO} + 0.5 \Delta H \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.3 \Delta H \text{FeO} + \\ + 0.7 \Delta H \text{MnO} + 2 \Delta H \text{SiO}_2 + 1/3 \Delta H \text{Al}(\text{OH})_3 - 1/6 \Delta H \text{Al}_2\text{O}_3 - \\ - \Delta H \text{Ca}_{1.0} \left(\text{Mn}_{0.7}^{2+} \text{Fe}_{0.3}^{2+} \right) \left(\text{Fe}_{1.0}^{2+} \text{Fe}_{1.0}^{3+} \right) [\text{Si}_2\text{O}_7] \text{O}(\text{OH})_{1.0}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})_{\text{изуч. манганийльваит}} = \Delta_{\text{р-ции}(3)} H^0(298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{CaO} + 0.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + \\ + 1.3 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{FeO} + 0.7 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{MnO} + \\ + 2 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{SiO}_2 + 1/3 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - \\ - 1/6 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \end{aligned} \quad (4)$$

где ΔH — термохимические данные для компонентов реакции (3), $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ — справочные данные для составляющих манганийльваит оксидов и гидроксида алюминия (табл. 6).

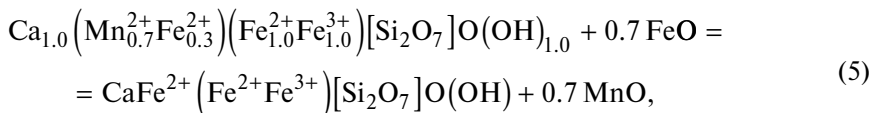
Таблица 6. Термохимические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энтальпии образования ильваита и манганильваита**Table 6.** Thermochemical data (kJ/mol) used in calculations of enthalpy of formation of ilvaite and manganilvaite

Компонент	ΔH	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^*$
CaO(к.)	$-21.78 \pm 0.29^{2*}$	635.1 ± 0.9
FeO(к.)	$-60.5 \pm 2.4^{3*}$	272.0 ± 2.1
MnO(манганозит)	$43.1 \pm 0.8^{4*}$	385.2 ± 0.5
Al ₂ O ₃ (корунд)	$107.38 \pm 0.59^{5*}$	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	$39.43 \pm 0.21^{6*}$	910.7 ± 1.0
Fe ₂ O ₃ (гематит)	$171.6 \pm 1.9^{7*}$	826.2 ± 1.3
Al(OH) ₃ (гипсцит)	$172.6 \pm 1.9^{8*}$	1293.1 ± 1.2

Примечание. * Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995); ^{2*,5*,6*,7*} рассчитано с использованием справочных данных по [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$: ^{2*} (Киселева и др., 1979); ^{5*} (Ogorodova et al., 2003), ^{6*} (Киселева и др., 1979), ^{7*} (Киселева, 1976); ^{3*} рассчитано в (Огородова и др., 2005) с использованием данных по приращению энтальпии [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] FeO(к.) и энтальпиям образования FeO(к.) и Fe₂O₃(гематит) при 973 K (Robie, Hemingway, 1995), а также энтальпии растворения Fe₂O₃(гематит) при 973 K (Киселева, 1976); ^{4*} по данным (Frisch, Navrotsky, 1996); ^{8*} по данным (Огородова и др., 2011).

По реакциям и уравнениям, аналогичным (2), (3) и (4), были рассчитаны значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ для крайних членов серии ильваит — манганильваит идеализированных составов $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ и $\text{Ca}(\text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ соответственно. Необходимые для расчета значения функции ΔH для ильваита и манганильваита теоретических составов получены пересчетом экспериментальных данных по растворению природного образца на молекулярные массы ильваита и манганильваита ($M = 408.79$ и 407.89 г/моль соответственно). Полученные значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ приведены в табл. 7.

Значения стандартной энтропии изученного манганильваита и манганильваита идеализированного состава (табл. 7) были оценены с использованием величины $S^0(298.15 \text{ K}) = 292.3 \pm 0.6$ Дж/(моль·К), полученной по результатам измерения низкотемпературной теплоемкости природного ильваита (Robie et al., 1988) и рекомендованной в справочном издании (Robie, Hemingway, 1995) для ильваита идеализированного состава. Расчет выполнен по аддитивной схеме (реакция (6)) при допущении ΔS^0 реакции, равной нулю, с использованием предложенного в (Holland, 1989) метода оценки энтропий силикатов с помощью значений энтропийных вкладов оксидов ($S-V$) с учетом координации соответствующих катионов в структуре минерала, например, для изученного минерала по реакции (5).



$$\begin{aligned} S^0(298.15 \text{ K})_{\text{изуч. манганильваит}} = \\ = S^0(298.15 \text{ K})_{\text{ильваит}} + 0.7(S-V)^{[6]} \text{MnO} - 0.7(S-V)^{[6]} \text{FeO}, \end{aligned} \quad (6)$$

где в квадратных скобках приведены координационные числа катионов в структуре ильваита и манганильваита, значения ($S-V$) для оксидов заимствованы из (Holland, 1989). Величины $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$ минералов (табл. 7) были рассчитаны с использованием

значений $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в их состав (Robie, Hemingway, 1995). Значение $\Delta_r G^0(298.15 \text{ K})$, вычисленные с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования, приведены в табл. 7. Полученная в настоящей работе величина энергии Гиббса образования ильваита из элементов (-3484.1 ± 8.7 кДж/моль) отличается от рассчитанной в (Robie et al., 1988) величины (-3437 кДж/моль), которая рассматривается самими авторами этой работы в качестве «первого приближения» для $\Delta_r G^0(298.15 \text{ K})$, будучи рассчитанной на основании «предварительного экспериментального изучения» равновесия ильваита с геденбергитом и магнетитом, по данным (Gustafson, 1974).

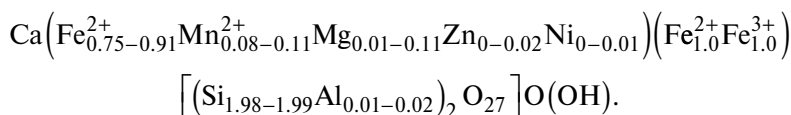
Таблица 7. Термодинамические свойства манганильваита и ильваита, полученные в настоящей работе*

Table 7. Thermodynamic properties of manganilvaite and ilvaite obtained in this work

Минерал	$-\Delta_r H^0$ (298.15 K) ^{2*} , кДж/моль	S^0 (298.15 K), Дж/(моль·K)	$-\Delta_r S^0$ (298.15 K) ^{3*} , Дж/(моль·K)	$-\Delta_r G^0$ (298.15 K) ^{4*} , кДж/моль
Манганильваит изученный $\text{Ca}_{1.0}(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$				
Манганильваит идеализированного состава $\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	3746.3 ± 7.3	$294.1 \pm 1.2^{5*}$	859.7 ± 1.2	3490.0 ± 7.3
Ильваит идеализированного состава $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	3749.0 ± 6.8	$294.9 \pm 1.6^{5*}$	860.3 ± 1.6	3492.5 ± 6.8
	3739.9 ± 8.7	$292.3 \pm 0.6^{6*}$	858.0 ± 0.7	3484.1 ± 8.7

Примечание. * Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок; ^{2*} получено в настоящей работе методом калориметрии растворения; ^{3*} рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов (Robie, Hemingway, 1995); ^{4*} рассчитано по формуле $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$; ^{5*} оценено в настоящей работе с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ ильваита (Robie et al., 1988); ^{6*} по данным (Robie et al., 1988).

Полученные в настоящей работе результаты изучения манганильваита имеют большое значение для генетической интерпретации условий минералообразования в связи с широкой распространенностью минералов группы ильваита в природе. Ильваит, в том числе Mn-содержащий, является распространенным породообразующим минералом полиметаллических месторождений и боросиликатных скарнов Дальнегогорского района и Центральных Родоп в Болгарии (Белов, Мокеева, 1954; Хетчиков, 1956, 1960; Мозгова, Бородаев, 1965; Хетчиков и др., 1999; Vassileva et al., 2001; Bonev et al., 2005; Zotov et al., 2005). Кроме того, ильваит — типичный минерал базальтовых покровов и базит-гипербазитовых массивов, метаморфизованных в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций. Он находится здесь в миндалинах в сростании с железистым пумпеллиитом, джуглодитом, халцедоном с индукционными поверхностями совместного роста на границе с этими минералами (Спиридонов, Гриценко, 2009). Типичный состав такого ильваита:



Ильваит позднего зарождения, который образует идиоморфные кристаллы в центре миндалины, в большей степени обогащен марганцем: $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.74}^{2+}\text{Mn}_{0.21}^{2+}\text{Mg}_{0.04}\text{Ni}_{0.01})\left(\text{Fe}_{0.99}^{3+}\text{Al}_{0.01}\right)\left[\left(\text{Si}_{1.99}\text{Al}_{0.01}\right)_2\text{O}_7\right]\text{O}(\text{OH})$. Метаморфоген-но-гидротермальные ассоциации минералов платиновой группы, такие как высокоцит, звягинцевит, нильсенит,

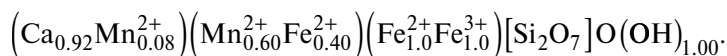
также образуют сростания с ильваитом, пиритом, полидимитом, миллеритом, гизингеритом, бабингтонитом, грюнеритом, пренитом и др. (Спиридонов, 2021).

Таким образом, представленные в настоящей работе термодинамические характеристики минералов серии ильваит—манганильваит могут быть использованы для моделирования и оценки параметров минералообразования в различных геологических обстановках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детально охарактеризован манганильваит из Первого Советского рудника (Дальнегорск, Приморский край) методами рентгеноструктурного, электронно-зондового и термогравиметрического анализов, инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии.

На основании результатов рентгеноструктурного анализа уточнена заселенность позиций (Ca vs Mn и Mn vs Fe) в рамках пространственной группы *Pnam* (ромбическая сингония) до заключительного значения $R = 0.0272$ для 896 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и определена кристаллохимическая формула изученного манганильваита:



Получены параметры элементарной ячейки манганильваита: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3)$ Å, $V = 669.76(6)$ Å³.

Методом расплавной калориметрии растворения впервые определена энтальпия образования из элементов манганильваита упрощенного состава $\text{Ca}_{1.0}\left(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\right)\left(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+}\right)\left[\text{Si}_2\text{O}_7\right]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$ (-3778.8 ± 7.5 кДж/моль) и рассчитаны величины термодинамических констант ильваита $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ и манганильваита идеализированного состава $\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$: $D_f H^0(298.15 \text{ K}) = -3739.9 \pm 8.7$ кДж/моль и -3795.5 ± 7.2 кДж/моль; $D_f G^0(298.15 \text{ K}) = -3484.1 \pm 8.7$ кДж/моль и -3539.0 ± 7.2 кДж/моль соответственно.

Благодарность. Авторы выражают благодарность И. В. Пекову за конструктивную критику, ценные замечания и советы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белов Н. В., Мокеева В. И. Кристаллическая структура ильваита // Тр. Института кристаллографии АН СССР. **1954**. № 9. С. 89—102.

Ефимова М. И., Гусев М. С., Василенко Г. П. Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, **1989**. 381 с.

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

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

Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д., Чигарева О. Г. Термохимическое исследование системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ // Геохимия. **1979**. № 12. С. 1811—1825.

Клемперт С. Я., Суровкин В. М. Вопросы минералогии, геохимии и технологии минерального сырья. Вып. 7. Ташкент: из-во «ФАН» Уз. ССР, **1966**. 232 с.

Кокорин А. М., Кокорина Д. К. Об условиях образования рудных месторождений Дальнего-горского района (по данным изучения газово-жидких включений в минералах) / Новые данные по минералогии Дальнего Востока. Владивосток, **1987**. С. 102—117.

Минералы. Т. III. Вып I. Силикаты с одиночными и двойными кремнекислородными тетраэдрами / Ред. акад. Ф. В. Чухров. М.: Наука, **1972**. 883 с.

Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С. О некоторых физических свойствах ильваита // Тр. Мин. музея АН СССР. Вып. 16. **1965**. С. 114—140.

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., Шурига Т. Н. Энтальпия образования природных аннита и биотита // Геохимия. **2009**. № 1. С. 109—112.

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

Симаненко Л. Ф., Раткин В. В. Партизанское скарново-полиметаллическое месторождение. Геология, минералогия, генезис. М.: Наука, **2008**. 158 с.

Спиридонов Э. М. Голотип высококита — метаморфогенно-гидротермальный высококит (Pd, Ni)S из месторождения Норильск-1. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. **2021**. № 2. С. 79—86.

Спиридонов Э. М., Гриценко Ю. Д. Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М.: Научный мир, **2009**. 218 с.

Спиридонов Э. М., Ладыгин В. М., Степанов В. К. Пумпеллиит, эпидот, хлорит, корренсит, селадонит, куммингтонит, титанит, грюнерит, ильваит, сульфиды меди, самородная медь — индикаторы низкоградного метаморфизма базальтоидов трапповой формации СЗ Сибирской платформы. В кн.: Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях. М.: ИГЕМ РАН, **2001**. С. 153—155.

Хетчиков Л. И. О ильваите скарново-полиметаллических месторождений // Минер. сб. Львовск. мин. общ. **1956**. Т. 10. С. 298—304.

Хетчиков Л. И. Материалы по геологии, полезным ископаемым и минералогии южной части Дальнего Востока. М.: Издательство АН СССР, **1960**. 168 с.

Хетчиков Л. И., Раткин В. В., Малахов В. В. Ильваит скарново-полиметаллических месторождений Дальнегогорского рудного района (Приморье) // Тихоокеанская Геология. **1999**. Т. 18. № 2. С. 102—111.

Manganilvaite from Dalnegorsk (Primorsky Krai, Russia): Crystal Structure, Thermal Transformation and Thermodynamic Data

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

^aGeological faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

^cChemical faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^dNUST MISIS, Moscow, Russia

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

For the first time, a comprehensive physicochemical study of manganilvaite (Per-vyi Sovetskiy Mine, Dalnegorsk, Primorsky Krai) was carried out using single-crystal X-ray diffraction, electron probe and thermogravimetric analyses, IR- and Mössbauer spectroscopy. The structure of manganilvaite was refined ($R = 0.0272$ for 896 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$). The mineral has the composition $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.01})(\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}^{2+})(\text{Fe}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{1.00}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.00}$.

Manganilvaite is orthorhombic, space group *Pnam*, unit cell parameters are: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3)$ Å, $V = 669.76(6)$ Å³. The enthalpy of formation of manganilvaite $\text{Ca}_{1.0}(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$ ($-3778.8 \pm \pm 7.5$ kJ/mol) was determined by melt solution calorimetry; the $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ values for ilvaite $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ and manganilvaite of idealized composition $\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ were calculated (-3739.9 ± 8.7 and $-3795.5 \pm \pm 7.2$ kJ/mol, respectively), and the standard entropies and Gibbs energies of formation of manganilvaite from Dalnegorsk, ilvaite and manganilvaite of idealized composition from the elements were calculated.

Keywords: manganilvaite, ilvaite, single-crystal X-ray diffraction, IR-spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, thermogravimetric analysis, Calvet microcalorimetry, enthalpy, entropy, Gibbs energy, Dalnegorsk deposits

REFERENCES

- Belov N. V., Mokeeva V. I. Crystal structure of ilvaite. *Proc. Institute of Crystallography USSR Acad. Sci.* **1954**. N 9. P. 89—102 (in Russian).
- Bonazzi P., Bindi L. Structural adjustments induced by heat treatment in ilvaite. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 1604—1612.
- Bonazzi P., Bindi L. Structural properties and heat-induced oxidation-dehydration of manganioan ilvaite from Perda Niedda mine, Sardinia, Italy. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 845—852.
- Bonazzi P., Bindi L., Olmi F. Reflectance variations in heat-treated ilvaite. *Miner. Petrol.* **2001**. Vol. 72. P. 249—251.
- Boney I. K., Vassileva R. D., Zotov N., Kouzmanov K. Manganilvaite, $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, a new mineral of the ilvaite group from Pb-Zn scarn deposits in the Rhodope Mountains, Bulgaria. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1027—1042.
- Bunno M. X-ray studies of the relation between formation condition and ordering states in adularia and ilvaite. *Thesis*, University of Tokyo (1980) (quoted from Takéuchi Y., Haga N. X-ray study on polymorphism of ilvaite, $\text{H}\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$. *Z. Krist.* **1983**. Vol. 163. P. 267—283).
- Carrozzini B. Crystal structure refinements of ilvaite: new relationships between chemical composition and crystallographic parameters. *Eur. J. Miner.* **1994**. Vol. 6. P. 465—479.
- Cesena M., Schepke M., de Melo M. A. C., Litterst F. J., Amthauer G. Mössbauer studies of Mn- and Al-doped synthetic ilvaite. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**. Vol. 140—144. P. 1889—1890.
- Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: extended library. Dordrecht: Springer Verlag GmbH, **2014**. 1726 p.
- Dotson C. R., Evans B. J. The effects of chemical composition on electron delocalization and magnetic ordering in ilvaite, $\text{Ca}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$. *J. Appl. Phys.* **1999**. Vol. 85. N 8. P. 5234—5236.
- Efimova M. I., Gusev M. S., Vasilenko G. P. Ore-forming environment for inclusions in minerals. Moscow: Nauka, **1989**. 381 p. (in Russian).
- Endo S. Ilvaite-manganilvaite series minerals in jasper and iron-manganese ore from Northern Chichibu belt, central Shikoku, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2017**. Vol. 112. P. 166—174.
- Evans B. J., Amthauer G. The electronic structure of ilvaite and the pressure and temperature dependence of its ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum. *J. Phys. Chem. Solids.* **1980**. Vol. 41. P. 985—1001.
- Fehr K. T., Schneider J., Hochleitner R. Structure and physical property relations of Mn ilvaite. Part 1: Compositional, structural and Mössbauer data. *Phys. Chem. Miner.* **2005**. Vol. 32. P. 388—399.
- Finger L. W., Hazen R. M. Crystal structure of monoclinic ilvaite and the nature of the monoclinic—orthorhombic transition at high pressure. *Z. Krist.* **1987**. Vol. 179. P. 415—430.
- Fritsch S., Navrotsky A. Thermodynamic properties of manganese oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**. Vol. 79. N 7. P. 1761—1768.
- Gerard A., Grandjean F. Observation by Mössbauer effect of an electron hopping process in ilvaite. *Solid State Commun.* **1971**. Vol. 9. P. 1845—1849.

Ghose S. Crystal chemistry of iron. In: *Handbook of Geochemistry*, II-3, 26A-10. Berlin: Springer-Verlag, **1969**.

Ghose S., Hewat A. W., Marezio M. A neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of ilvaite from 305 K to 5 K — a mixed-valence iron silicate with an electronic transition. *Phys. Chem. Miner.* **1984**. Vol. 11. P. 67—74.

Ghose S., Sen Gupta P. K., Schlemper E. O. Electron ordering in ilvaite, a mixed-valence iron silicate: crystal structure refinement at 138 K. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 1248—1252.

Ghose S., Hewat A. W., Pinkney M. A powder neutron diffraction study of magnetic phase transitions and spin frustration in ilvaite, a mixed-valence iron silicate showing a semiconductor-insulator transition. *Solid State Commun.* **1990**. Vol. 74. N 5. P. 413—418.

Grandjean F., Gerard A. Analysis by Mössbauer spectroscopy of the electronic hopping process in ilvaite. *Solid State Commun.* **1975**. Vol. 16. P. 553—556.

Gustafson W. The stability of andradite, hedenbergite, and related minerals in the system Ca—Fe—Si—O—H. *J. Petrol.* **1974**. Vol. 15. P. 455—496.

Haga N., Takéuchi Y. A neutron diffraction study of ilvaite. *Z. Krist.* **1976**. Vol. 144. P. 161—174.

Hirtopanu P., Dumitraş D.-G., Marincea S., Călin N. Inesite, hubeite, ruizite, apophyllite, and manganoan ilvaite from Cavnic, Eastern Carpathians, Romania. *Carpathian J. Earth Environ. Sci.* **2022**. Vol. 17. N 2. P. 387—400.

Holland T. J. B. Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. *Amer. Miner.* **1989**. Vol. 74. P. 5—13.

Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. Thermal analysis of minerals and rocks. Leningrad: Nedra, **1974**. 400 p. (in Russian).

Khetchikov L. I. On ilvaite of skarn-polymetallic deposits. *Miner. Misc. Lvov Min. Soc.* **1956**. Vol. 10. P. 298—304 (in Russian).

Khetchikov L. I. Materials on geology, useful minerals and mineralogy of the southern part of the Far East. Moscow: USSR Acad. Sci., **1965**. P. 114—140 (in Russian).

Khetchikov L. I. Materials on geology, useful minerals and mineralogy of the southern part of the Far East. Moscow: USSR Acad. Sci., **1960**. 168 p. (in Russian).

Khetchikov L. I., Ratkin V. V., Malakhov V. V. Ilvaite of skarn-polymetallic deposits of the Dalnegorsk ore region (Primorye). *Pacific Geol.* **1999**. Vol. 18. N 2. P. 102—111 (in Russian).

Kiseleva I. A. Thermodynamic properties and stability of pyrope. *Geokhimiya*. **1976**. N 6. P. 845—854 (in Russian).

Kiseleva I. A., Ogorodova L. P., Topor N. D., Chigareva O. G. Thermochemical study of the CaO—MgO—SiO₂ system. *Geochem. Int.* **1979**. N 12. P. 1811—1825.

Klempert S. Ya., Surovkin V. M. Issues of mineralogy, geochemistry and technology of mineral raw materials. Iss. 7. Tashkent: FAN, **1966**. 232 p.

Kokorin A. M., Kokorina D. K. On the conditions of formation of ore deposits in the Dalnegorsk region (based on the study of gas-liquid inclusions in minerals). In: *New data on the mineralogy of the Far East*. Vladivostok, **1987**. P. 102—117 (in Russian).

Larsen A. O., Dahlgren S. Ilvaite from the Oslo Graben, Norway. *N. Jb. Miner. Mh.* **2002**. N 4. P. 169—181.

Litterst F. J., Amthauer G. Electron delocalization in ilvaite, a reinterpretation of its ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum. *Phys. Chem. Miner.* **1984**. Vol. 10. P. 250—255.

Makreski P., Jovanovski G., Kaitner B., Gajović A., Biljan T. Minerals from Macedonia XVIII. Vibrational spectra of some sorosilicates. *Vib. Spectrosc.* **2007**. Vol. 44. P. 162—170.

Minerals. Vol. III. Issue I. Silicates with single and double silicon-oxygen tetrahedral. Ed. by Acad. Chukhrov F. V. Moscow: Nauka, **1972**. 883 p.

Mozgova N. N., Borodaev Yu. S. On some physical properties of ilvaite. *Proc. Miner. Museum USSR AS*. Issue 16. **1965**. P. 114—140 (in Russian).

Nolet D. A. Electron delocalization observed in the Mössbauer spectrum of ilvaite. *Solid State Commun.* **1978**. Vol. 28. P. 719—722.

- 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. *Rus. J. Phys. Chem.* **2005**. N 9. P. 1569—1572.
- Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Shuriga T. N. Enthalpy of formation of natural annite and biotite. *Geochem. Int.* **2009**. N 1. P. 105—108.
- Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Spiridonov E. M. Calorimetric determination of the enthalpy of formation of pyrophyllite. *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**. N 9. P. 1492—1494.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Peretyazhko I. S. Thermodynamics of natural tourmalines — dravite and schorl. *Thermochim. Acta*. **2012**. Vol. 539. P. 1—5.
- 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.
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1995**. N 2131. 461 p.
- Robie R. A., Evans H. T., Hemingway B. S. Thermophysical properties of ilvaite $\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$; heat capacity from 7 to 920 K and thermal expansion between 298 and 856 K. *Phys. Chem. Miner.* **1988**. Vol. 15. P. 390—397.
- Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3—8.
- Simanenko L. F., Ratkin V. V. Partizanskoe skarn-polymetallic deposit. Geology, mineralogy, genesis. Moscow: Nauka, **2008**. 158 p. (in Russian).
- Spiridonov E. M. Holotype of vysotskite — metamorphogenic-hydrothermal vysotskite (Pd, Ni)S from the Norilsk-1 deposit. *Moscow University Geol. Bull.* **2021**. N 2. P. 79—86 (in Russian).
- Spiridonov E. M., Gritsenko Yu. D. Epigenetic low-grade metamorphism and Co-Ni-Sb-As mineralization in the Norilsk ore field. Moscow: Nauchnyy mir, **2009**. 218 p. (in Russian).
- Spiridonov E. M., Ladygin V. M., Stepanov V. K. Pumpellyite, epidote, chlorite, corrensite, celadonite, cummingtonite, titanite, grunerite, ilvaite, copper sulfides, native copper — indicators of low-grade metamorphism of basaltoids of the trap formation of the north-west Siberian platform. In: *Traditional and new directions in mineral research*. Moscow: IGEM RAS, **2001**. P. 153—155 (in Russian).
- Takéuchi Y., Haga N., Bunno M. X-ray study on polymorphism of ilvaite, $\text{H}\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$. *Z. Krist.* **1983**. Vol. 163. P. 267—283.
- Xuemin K., Ghose S., Dunlap B. D. Phase transitions in ilvaite, a mixed-valence iron silicate I. A ^{57}Fe Mössbauer study of magnetic order and spin frustration. *Phys. Chem. Miner.* **1988**. Vol. 16. P. 55—60.
- Vassileva R. D., Bonev I. K., Zotov N. High Mn ilvaite from the skarn Pb-Zn deposits in the Central Rhodopes. In: *Proc. of the joint Sixth Biennial SGA-SEG. Mineral Deposits at the Beginning of 21st century*. Krakov, Poland. 26—29 August 2001. Netherlands, Lisse: Swets & Zeitlinger, **2001**. P. 925—928.
- Yamanaka T., Takéuchi Y. Mössbauer spectra and magnetic features of ilvaite. *Phys. Chem. Miner.* **1979**. Vol. 4. P. 149—159.
- Zotov N., Kockelmann W., Jacobsen S. D., Mitov I., Paneva D., Vassileva R. D., Bonev K. Structure and cation order in manganilvaite: A combined x-ray-diffraction, neutron-diffraction and Mössbauer study. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1043—1053.