

УДК 550.426:550.89

ДЕСТИНЕЗИТ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

© 2024 г. Ю. Д. Гриценко^{а, б, *}, Л. П. Огородова^{а, **}, М. Ф. Вигасина^а,
Л. В. Мельчакова^а, Д. А. Ксенофонтов^а, С. К. Дедушенко^с

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

^сНИТУ МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 06.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Исследован дестинезит состава $(\text{Fe}_{1.97}^{3+}\text{Al}_{0.02})(\text{PO}_4)_{0.99}(\text{SO}_4)_{0.90}(\text{OH})_{1.20} \cdot 5.97\text{H}_2\text{O}$ (Чехия) методами термического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК, КР и мессбауэровской спектроскопии. Методом калориметрии растворения в расплаве бората свинца $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования дестинезита $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из элементов $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4258 \pm 12 \text{ кДж/моль}$. Оценено значение его абсолютной энтропии $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 462.0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, рассчитаны энтропия образования $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -2054.4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ и энергия Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3646 \text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: дестинезит, порошковая рентгенография, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, мессбауэровская спектроскопия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0016752524030054, EDN: KKFINF

ВВЕДЕНИЕ

Дестинезит – природный водный основной сульфатофосфат железа $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IMA list of minerals). Дестинезит кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. *P* 1). Его кристаллическая структура (Peacor et al., 1999) состоит из бесконечных цепочек, в которых октаэдры $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ имеют по одной общей вершине как с сульфатными, так и фосфатными тетраэдрами. Цепочки слабо связаны в слои водородными связями между гидроксильными и молекулами воды из октаэдров Fe^{3+} и ионами кислорода из SO_4 -тетраэдров. Слои цепочек чередуются со слоями молекул H_2O . Помимо дестинезита в природе существует и его аморфная модификация, называемая диадохитом.

Дестинезит является гипергенным вторичным минералом – продуктом сернокислотного выветривания сульфидо- и фосфатонесных пород. В природе дестинезит обнаружен в Южной Америке (Чили), в США, в европейских странах (Австрии, Венгрии, Германии, Италии, Испании, Чехии), Японии. На территории Арктической зоны России дестинезит найден в корках выветривания фосфат-содержащих сульфидоносных черных сланцев (Приполярный

Урал) и в нижневизейских черных сланцах Пай-Хоя (Югорский полуостров) (Иевлев, Ширяева, 1987; Швецова, Юдович, 1996; Юдович и др., 2020). Впервые в СССР дестинезит был открыт на Блявинском медно-колчеданном месторождении (Южный Урал) (Герман, 1956).

Сведения о физико-химических свойствах дестинезита ограничиваются результатами сравнительно небольшого числа работ. Рентгенографические исследования и определение параметров элементарной ячейки природных образцов выполнены в (Герман, 1956; Peacor et al., 1999; Ширяева, Модянова, 2000; Koszowska et al., 2005; Velasco et al., 2020), результаты ИК и КР спектроскопических исследований представлены в (Иевлев, Ширяева, 1987; Ширяева, Модянова, 2000; Koszowska et al., 2005; Frost, Palmer, 2011a; Chukanov, 2014; Trąbska et al., 2016). Данные по термическому разложению дестинезита приведены в (Герман, 1956; Иванова и др., 1974; Иевлев, Ширяева, 1987; Ширяева, Модянова, 2000; Frost, Palmer, 2011b; Velasco et al., 2020). В работе (Velasco et al., 2020) по результатам сканирующей калориметрии оценены термодинамические параметры дестинезита.

Определение термодинамических свойств минералов является одним из фундаментальных экспериментальных направлений в минералогии; наличие надежных термодинамических данных позволяет рассчитать поля устойчивости минеральных фаз и их парагенезисов. Настоящая работа продолжает физико-химические и термохимические исследования природных водных и гидроксилсодержащих фосфатов и сульфатов, образовавшихся в эндогенных условиях зоны гипергенеза.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования выполнены на образце дестинезита из карьера Высочаны (Прага, район Глоубетин, Чехия). Образец представлен однородными плотными скрытокристаллическими желтовато-серыми почковидными конкрециями размером 3 см в поперечнике.

Образец был изучен методами термического и электронно-зондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопий, микрокалориметрии Кальве. Характеристики экспери-

ментальных установок и использованных методик приведены в (Гриценко и др., 2023а; Гриценко и др., 2023б), конкретные условия проведения исследований указаны под соответствующими рисунками.

При термохимическом исследовании, выполненном методом “сброса”, были измерены значения суммарного теплового эффекта [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$], включающего приращение энтальпии дестинезита при 973 К и энтальпию его растворения при этой температуре.

Мессбауэровский спектрометр “MS1104Em” установлен на кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСИС; остальное использованное оборудование установлено на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Характеристика образца

Результаты исследования образца методом порошкового рентгендифракционного анализа (табл. 1) показали соответствие исследуемого вещества

Таблица 1. Данные порошковой рентгенографии изученного дестинезита

Исследованный образец			Дестинезит (ICDD 2013; № 00-042-1364)				
2 Θ , град.	d/n, Å	I/I0	d/n, Å	I/I0	hkl		
10.09	8.77	1000	8.766	850	0	1	0
			8.270	840	1	0	0
11.19	7.91	132	7.889	150	1	1	0
12.67	6.99	40	6.982	70	0	0	1
14.43	6.14	46	6.143	140	-1	-1	1
16.07	5.52	124	5.505	290	0	-1	1
16.39	5.41	68	5.402	150	0	1	1
17.53	5.06	202	5.054	220	-1	1	0
18.71	4.74	121	4.737	240	1	0	1
20.27	4.38	804	4.375	1000	0	2	0
21.75	4.09	396	4.083	690	-2	0	1
22.59	3.94	541	3.9298	970	-2	-2	1
23.77	3.74	73	3.7381	120	0	-2	1
24.35	3.66	100	3.6526	180	1	2	1
24.89	3.58	33	3.5818	90m	-1	0	2
25.51	3.49	107	3.4876	270	0	0	2
26.69	3.34	31	3.3356	40	-1	2	0
			3.2607	30	0	-1	2
27.75	3.21	242	3.2138	350	-2	1	1
			3.1985	170	2	0	1
28.53	3.13	100	3.1251	170	-1	2	1
28.95	3.08	186	3.0829	280m	2	2	1

Таблица 1. Окончание

Исследованный образец			Дестинезит (ICDD 2013; № 00-042-1364)				
2 Θ , град.	d/n, Å	I/I0	d/n, Å	I/I0	hkl		
			3.0829	m	–3	–2	1
			3.0622	220m	2	3	0
30.37	2.943	379	2.9416	800	1	0	2
30.63	2.919	305	2.9151	360	0	3	0
31.41	2.848	98	2.8444	140	–3	0	1
32.17	2.783	42	2.7790	80	1	3	1
32.97	2.717	61	2.7183	110	–3	–3	1
34.45	2.603	95	2.5998	150	2	3	1
35.49	2.530	36	2.5263	70m	–2	2	0
36.43	2.466	23	2.4670	30	3	2	1
37.21	2.416	56	2.4154	70	–1	0	3
37.57	2.394	32	2.3922	50m	–2	–1	3
37.93	2.372	27	2.3692	40	2	0	2
38.93	2.314	39	2.3125	70	2	2	2
			2.2745	70m	4	2	0
39.73	2.269	69	2.2665	90	1	–3	1
			2.2578	90m	0	–1	3
41.35	2.184	29	2.1819	70m	1	4	1
43.07	2.100	67	2.0987	100m	0	–4	1
43.55	2.078	66	2.0771	110m	0	4	1
44.29	2.045	32	2.0507	70	–4	v4	1
			2.0421	70	–4	0	2
			2.0048	110	–2	3	1
			1.9973	90	1	–1	3
46.99	1.934	20	1.9321	40	–2	–5	1
47.51	1.914	40	1.9155	30	4	3	1
			1.9110	50	–3	–5	1
48.69	1.870	45	1.8783	40m	1	5	0
			1.8679	90	–5	–2	2
50.59	1.804	24	1.8071	50	–5	–1	2
52.19	1.753	48	1.7516	70m	–1	–4	3
53.29	1.719	22	1.7192	30m	–1	4	2
53.97	1.699	33	1.6990	60m	–3	0	4
			1.6990	m	–5	–3	3
54.35	1.688	23	1.6844	50m	–3	–3	4
55.05	1.668	29	1.6683	50m	4	1	2
			1.6238	30	–2	3	3
56.85	1.620	11	1.6193	40	3	1	3
			1.6104	50m	0	2	4
57.83	1.595	24	1.5938	50	3	6	0
			1.5874	20m	–3	1	4
58.25	1.584	23	1.5840	40m	1	4	3

дестинезиту согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 00-042-1364). Были определены параметры элементарной ячейки: $a = 9.573(3) \text{ \AA}$, $b = 9.739(4) \text{ \AA}$, $c = 7.329(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.78(3)^\circ$, $\beta = 108.006(18)^\circ$, $\gamma = 63.92(3)^\circ$, $V = 583.5(5) \text{ \AA}^3$, согласующиеся с результатами работы (Peacor et al., 1999) и параметрами, представленными в базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R050631).

Спектр инфракрасного поглощения изученного минерала (рис. 1а) согласуется со спектром образца № P144 из Богемии, Чехия (Chukanov, 2014) и результатами исследований дестинезита из Бардзских гор, Зап. Судеты, Польша (Koszowska et al., 2005) и из Аржанто, Валлония, Бельгия (Frost, Palmer, 2011a). В высокочастотной области спектра, относящейся к валентным колебаниям связанных с катионами железа гидроксильных групп и ОН-групп молекул воды, зарегистрирована широкая полоса поглощения сложной формы, в профиле которой можно выделить несколько компонент с волновыми числами около 3542, 3440, 3331 и 3160 см^{-1} . Высокочастотная компонента может быть отнесена к валентным колебаниям не входящей в молекулы воды гидроксильной группы (Frost, Palmer, 2011a). Наличие в минерале воды в молекулярной форме подтверждается присутствием в спектре полос поглощения при 1640 см^{-1} с плечом при 1680 см^{-1} и значительно более слабой полосы при 1557 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям. Наличие нескольких компонент полосы поглощения свидетельствует о присутствии молекул воды в нескольких структурных позициях (Koszowska et al., 2005; Frost, Palmer, 2011a). Широкая интенсивная полоса поглощения в интервале от 1180 до 900 см^{-1} , состоящая из пяти компонент, относится к валентным колебаниям тетраэдрических анионов $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$. Полосы при 648, 608, 556 и 486 см^{-1} приписываются деформационным колебаниям этих анионов. Самая низкочастотная полоса поглощения с волновым числом 403 см^{-1} может являться решеточной модой или соответствовать трансляционным колебаниям катиона железа. Полоса поглощения при 849 см^{-1} соответствует либрационным колебаниям гидроксильной группы (Koszowska et al., 2005).

Спектр комбинационного рассеяния изученного дестинезита представлен на рис. 2. Для описания полученного спектра были использованы данные, представленные в работе (Koszowska et al., 2005). На фоне некоторого незначительного уровня люминесценции определяются линии комбинационного рассеяния слабой интенсивности, относящиеся к колебаниям молекул воды: 3350 и 3150 см^{-1} — валентные колебания связей О—Н

и 1644 см^{-1} — деформационные колебания Н—О—Н. Линия рассеяния средней интенсивности с частотой 1185 см^{-1} и слабоинтенсивная линия с частотой 1134 см^{-1} относятся к антисимметричным валентным колебаниям аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$. Самая интенсивная линия спектра при 1051 см^{-1} соответствует антисимметричным валентным колебаниям аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$. Дублет интенсивных линий с частотами 990 и 975 см^{-1} приписывается полносимметричным валентным колебаниям этих анионов. Линии средней интенсивности при 621 и 467 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$, а линия с частотой 553 и “плечо” при 444 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$. Серия линий с частотами меньше 400 см^{-1} связана с трансляционными колебаниями катиона Fe^{3+} и решеточными модами.

Мессбауэровский спектр образца дестинезита, полученный при комнатной температуре (рис. 3), представляет собой разрешенный уширенный асимметричный лоренцевый дублет ($\chi^2 = 2.4$) с изомерным сдвигом 0.41(1) $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$, квадрупольным расщеплением 0.21(1) $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и полными ширинами линий на половине их высот равными 0.32 $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и 0.30 $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ (для левой и правой линий соответственно). Изомерный сдвиг соответствует обычно наблюдаемому в спектрах октаэдрических полиэдров катиона Fe^{3+} . Признаки присутствия в образце двухвалентного железа не наблюдаются.

Результаты изучения поведения дестинезита при нагревании до 1000 $^\circ\text{C}$ представлены на рис. 4. На ТГ и ДТГ кривых зафиксирован многоступенчатый процесс потери массы, начинающийся при 110 $^\circ\text{C}$ и заканчивающийся при 900 $^\circ\text{C}$. Полученные данные согласуются с результатами предшествующих работ (Герман, 1956; Иванова и др., 1974; Ширяева, Модянова, 2000; Frost, Palmer, 2011b; Velasco et al., 2020) с небольшим отличием в температурах этапов разложения дестинезита, связанным с различной скоростью нагрева образцов.

В температурном диапазоне 110–330 $^\circ\text{C}$ зарегистрирован двухэтапный процесс потери массы (23.0 %) с максимумами при 170 и 240 $^\circ\text{C}$. ИК спектр образца, нагретого до 170 $^\circ\text{C}$ (потеря массы около 8 %), показал уменьшение количества воды, удаление гидроксильной группы и разрушение кристаллической структуры дестинезита с образованием промежуточной аморфной фазы, которой соответствуют уширенные неразрешенные полосы поглощения в интервалах 500–650 см^{-1} и 800–1200 см^{-1} . При дальнейшем нагревании в интервале температур 330–600 $^\circ\text{C}$ с максимумом около 525 $^\circ\text{C}$ происходит дальнейшая дегидратация вещества, что подтверждается спектром ИК поглощения образца, нагретого до 600 $^\circ\text{C}$ (рис. 1в). При повышении температуры выше 600 $^\circ\text{C}$ начинается процесс де-

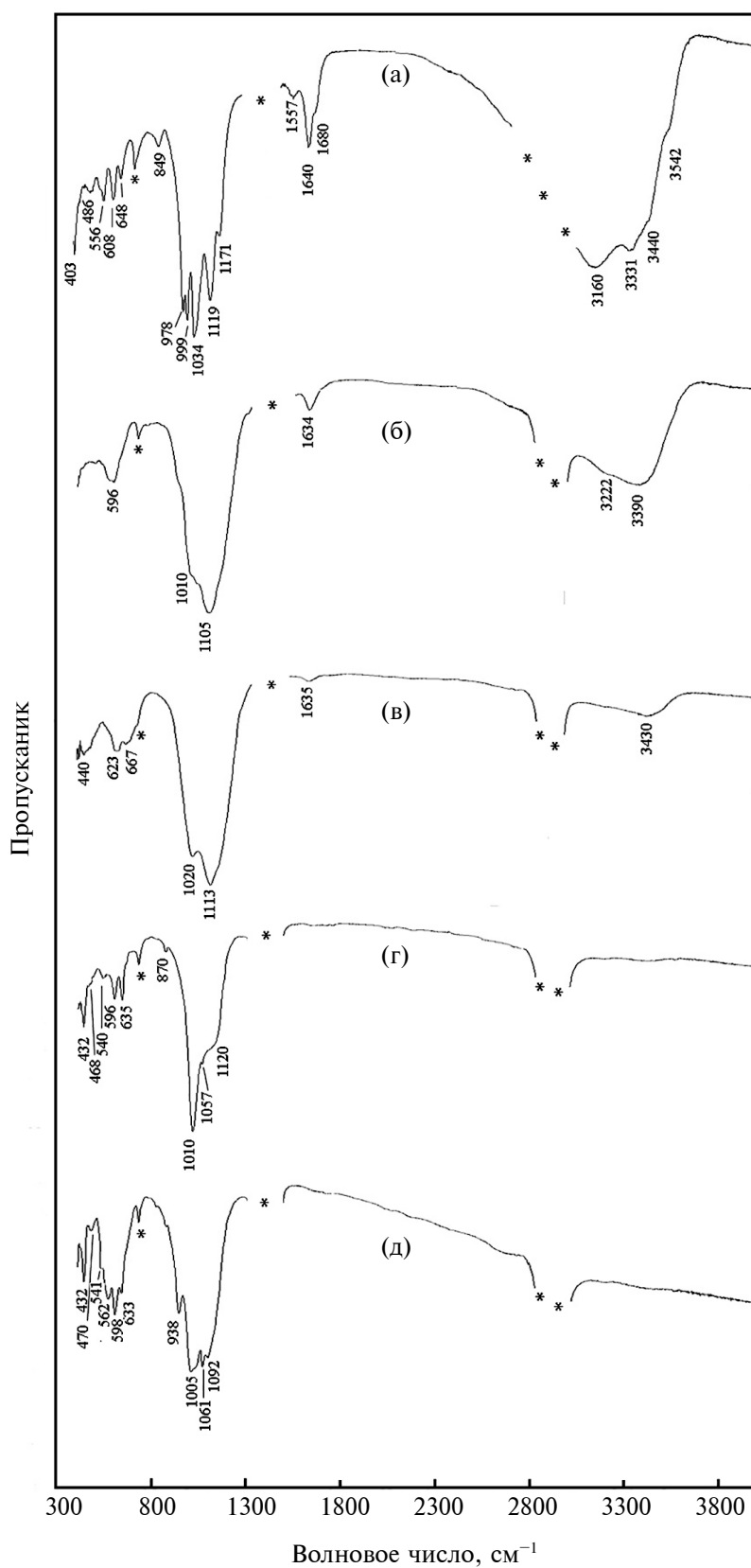


Рис. 1. Спектры инфракрасного поглощения изученного дестинезита (спектральное разрешение 2 cm^{-1}): (а) — исходный образец, (б) — образец, нагретый до 170°C , (в) — до 600°C , (г) — до 800°C , (д) — до 1000°C ; * отмечены области полос вазелинового масла.

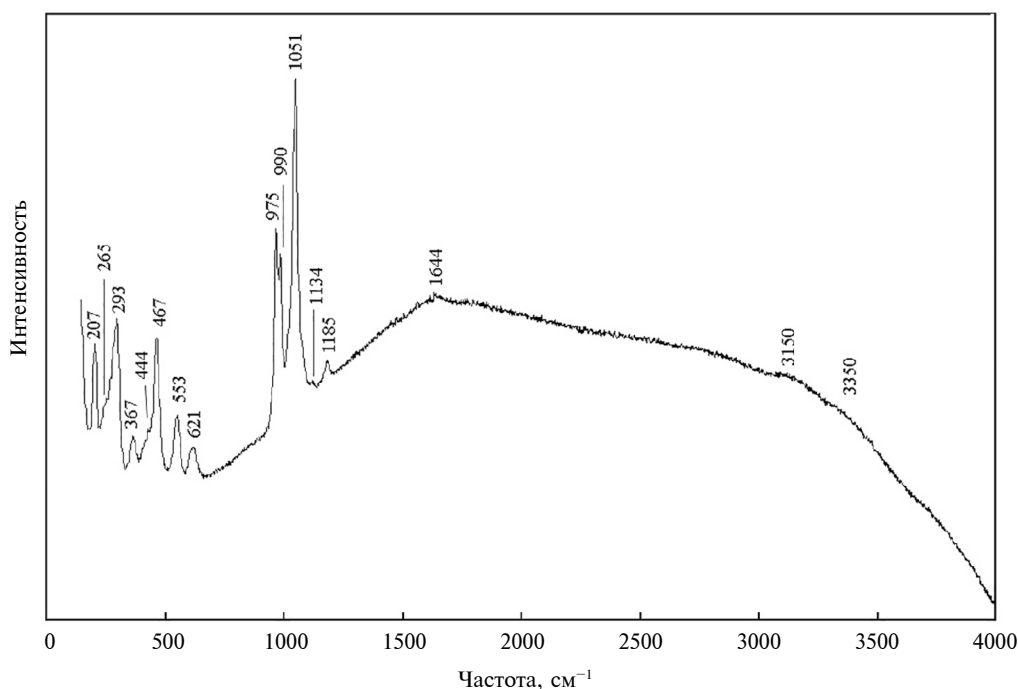


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния изученного дестинезита (выходная мощность лазерного луча — 13 мВт, диаметр фокального пятна — 20 мкм при увеличении 40^х, накопление сигнала осуществлялось в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям).

сульфатизации с максимумом при 755 °С; на спектре ИК поглощения образца, нагретого до 800 °С (рис. 1г), зафиксировано отсутствие воды и значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1120 см⁻¹, соответствующей аниону [SO₄]²⁻, при сохранении полос поглощения при 1057 и 1010 см⁻¹, относящихся к аниону [PO₄]³⁻. В спектре также отмечены полосы поглощения, указывающие на образование гематита (468 и 540 см⁻¹) (Farmer, 1974; Peng Wenshi, Liu Gaokui, 1982). При 900 °С процесс разложения дестинезита завершается, общая потеря массы в изученном диапазоне темпе-

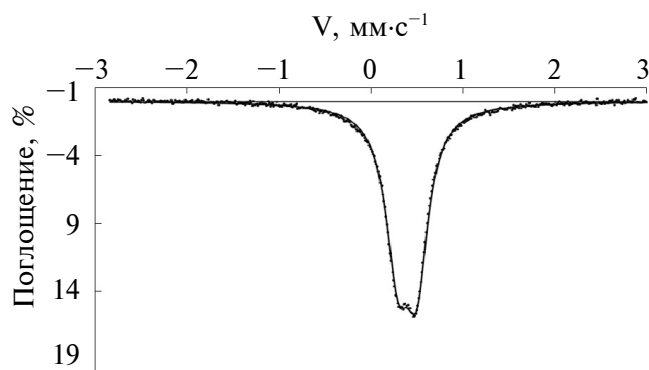


Рис. 3. Мессбауэровский спектр образца дестинезита при комнатной температуре (источник ⁵⁷Co/Rh, активность 0.16 ГБк).

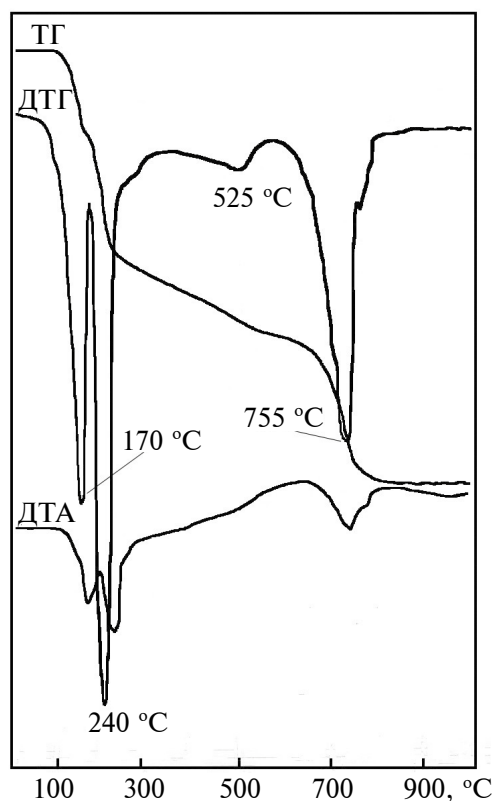


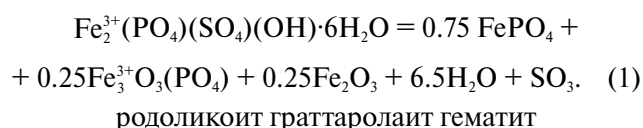
Рис. 4. Кривые нагревания изученного дестинезита (скорость нагревания 10 град./мин, масса образца 99.0 мг).

ратур составила 45.3 %. Спектр инфракрасного поглощения продукта разложения минерала (рис. 1д) отражает присутствие гематита (470 и 541 см⁻¹) и хорошо сформированной кристаллической фазы, относящейся к классу фосфатов. Рентгендифракционный спектр (табл. 2) зарегистрировал наличие трех фаз – гематита (карточка № 01-089-0597), родоликоита FePO₄ (карточка № 00-050-1635) и граттаролаита Fe₃³⁺O₃(PO₄) (карточка № 00-050-1634), диагностированных в соответствии с базой данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013).

На кривой ДТА зафиксированы три эндотермических эффекта, связанные с процессами дегидратации, дегидроксилирования и десульфатизации и один протяженный экзотермический эффект в интервале около 500–700 °С, который можно отнести к кристаллизации фосфатов и сульфата железа.

Полученные нами данные по фазовому составу продукта разложения согласуются с результатами рентгенографического изучения прогретого до 900 °С дестинезита, представленными в работе (Velasco et al., 2020). Однако, окислительно-восстановительная реакция, предложенная этими авторами для описания процесса разложения минерала, происходящего в потоке инертного азота с участием родоликоита, граттаролаита, гематита, диоксида серы и кислорода, представляется нам маловероятной.

Мы полагаем, что процесс термического разложения дестинезита может быть представлен уравнением с участием триоксида серы:



На основании результатов электронно-зондового микроанализа (средние значения из трех измерений) изученный минерал имеет следующий химический состав (мас. %): 0.03 Na₂O, 0.02 K₂O, 0.05 MgO, 0.25 Al₂O₃, 37.50 Fe₂O₃, 0.10 SiO₂, 17.09 SO₃, 16.72 P₂O₅, 28.2 H₂O. Содержание воды было рассчитано как разность общего количества летучих компонентов из данных термогравиметрии и содержания триоксида серы по данным электронно-зондового анализа.

С использованием результатов проведенных исследований была рассчитана кристаллохимическая формула изученного дестинезита на 6 зарядов: (Fe_{1.97}³⁺Al_{0.02})(PO₄)_{0.99}(SO₄)_{0.90}(OH)_{1.20}·5.97H₂O. Количество гидроксильных групп получено по балансу заряда. Формула соответствует теоретическому составу дестинезита Fe₂³⁺(PO₄)(SO₄)(OH)·6H₂O, на которую и были рассчитаны все полученные в настоящем

Таблица 2. Данные порошковой рентгенографии продуктов разложения дестинезита при нагревании до 900 °С

№	2Θ, град.	d/n, Å	I/I ₀	Минерал
1	18.19	4.88	156	C
2	20.33	4.37	189	B
3	21.75	4.09	18	B
4	22.17	4.01	19	C
5	24.15	3.69	81	D
6	25.81	3.45	977	B
7	26.69	3.34	4	A
8	28.85	3.09	1000	C
9	31.23	2.864	11	B
10	33.17	2.701	249	D
11	35.65	2.519	185	B,D
12	36.79	2.443	129	A,C
13	38.05	2.365	120	B
14	38.97	2.311	86	C
15	39.25	2.295	44	A,B,C,D
16	40.87	2.208	39	D
17	41.35	2.184	59	B
18	43.45	2.083	143	C,D
19	45.31	2.002	86	B,C
20	48.55	1.875	61	B
21	49.47	1.843	53	C,D
22	50.45	1.809	23	A
23	53.17	1.723	34	B
24	54.11	1.695	74	D
25	55.13	1.666	30	A,B,C
26	56.61	1.626	120	C
27	57.65	1.599	22	A,D
28	58.39	1.581	35	B
29	59.85	1.545	52	A,C
30	60.11	1.539	34	A,C
31	61.53	1.507	23	B,C
32	61.73	1.503	18	B,C
33	62.47	1.487	31	D
34	64.03	1.454	31	A,D
35	64.65	1.442	41	C
36	65.61	1.423	36	A,B
37	69.01	1.361	34	C

Примечания. А – кварц (внутренний стандарт); В – родоликоит FePO₄; С – граттаролаит Fe₃³⁺O₃(PO₄); D – гематит Fe₂O₃.

исследовании термодинамические константы минерала.

Термохимическое исследование

Среднее значение величины $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})]$ дестинезита из 8 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве, составило 1366.1 ± 14.5 Дж/г = 584.5 ± 6.2 кДж/моль ($M =$

= 427.83 г/моль), погрешности определены с вероятностью 95 %.

На основании полученных калориметрических данных и термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, по реакции (2) и уравнениям (3) и (4) была рассчитана энтальпия образования дестинезита теоретического состава из элементов.

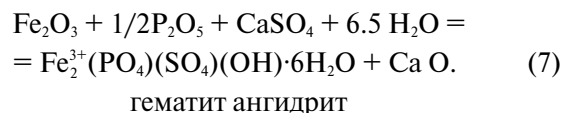
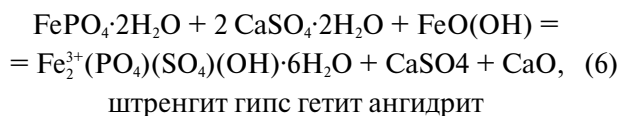
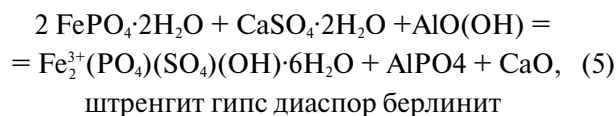


$$\Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15\text{ K}) = \Delta H \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \Delta H \text{P}_2\text{O}_5 + \Delta H \text{CaSO}_4 + 13/3 \Delta H \text{Al}(\text{OH})_3 - \Delta H \text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \Delta_{\text{ц}} H \text{CaO} - 13/6 \Delta H \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (3)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{дестинезита} = \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{P}_2\text{O}_5 + \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{CaSO}_4 + 13/3 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{CaO} - 13/6 \Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (4)$$

где $\Delta H = [H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})]$ – термохимические данные для оксидов железа, фосфора, кальция и алюминия, а также сульфата кальция и гидроксида алюминия (табл. 3); $\Delta_f H^0(298.15\text{ K})$ – значения энтальпий образования из элементов компонентов реакции (1) (табл. 3), взятые из справочного издания (Robie, Hemingway, 1995). Получено следующее значение энтальпии образования дестинезита из элементов: -4258 ± 12 кДж/моль.

Необходимое для расчета величины энергии Гиббса образования дестинезита значение абсолютной энтропии было оценено с использованием справочных данных (Robie, Hemingway, 1995) на основании реакций (5), (6) и (7), $\Delta S^0(298.15\text{ K})$ которых принималось равным пренебрежимо малой величине.



Используя среднее из полученных по уравнениям (5), (6) и (7) значений $S^0(298.15\text{ K})$ (442.8, 473.8 и 469.4 Дж/(моль·К) соответственно), равное

Таблица 3. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования дестинезита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^a$
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^b	635.1 ± 0.9
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
Fe ₂ O ₃ (гематит)	171.6 ± 1.9^c	826.2 ± 1.3
CaSO ₄ (ангидрит)	131.3 ± 1.6^d	1434.4 ± 4.2
Al(OH) ₃ (гипбсит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2
P ₂ O ₅ (к.)	$-326.48 \pm 1.21^*$	1504.9 ± 0.5

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

^{b, в} 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 $\text{D}_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$: ^б (Киселева и др., 1979), ^в (Ogorodova et al., 2003), ^г (Киселева, 1976), ^д (Котельников и др., 2000).

^е По данным (Огородова и др., 2011).

* По данным (Ushakov et al., 2001).

Таблица 4. Термодинамические свойства дестинезита $\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные в настоящей работе^a

$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ ⁶ , кДж/моль	$S^\circ(298.15 \text{ K})$ ⁸ , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$ ⁷ , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$ ^a , кДж/моль
4258 ± 12	462.0	2054	3646

Примечания. ^a Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

⁶ Получено методом расплавной калориметрии растворения.

⁸ Оценено с использованием реакций (5), (6) и (7).

⁷ Рассчитано с использованием данных по $S^\circ(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в состав дестинезита (Robie, Hemingway, 1995).

^a Рассчитано по формуле $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \cdot \Delta_f S^\circ$.

462.0 Дж/(моль·К), мы рассчитали величину $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -2054 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Основываясь на полученных данных по энтальпии и энтропии образования дестинезита, мы рассчитали энергию Гиббса образования дестинезита из элементов $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3646 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Представленные в работе (Velasco et al., 2020) термодинамические константы дестинезита, которые сами авторы рассматривают как *оцененные* из данных сканирующей калориметрии ($\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4051.7 \pm 4.3 \text{ кДж}/\text{моль}$, $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -1518 \pm 20.0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3598.9 \pm 7.1 \text{ кДж}/\text{моль}$), являются, на наш взгляд, очень грубой оценкой, поскольку, во-первых, расчет энтальпии образования и энтропии дестинезита авторы проводили с использованием окислительно-восстановительной реакции, которая, как было рассмотрено выше, представляется маловероятной в инертных условиях проведенного эксперимента; во-вторых, приведенная ими величина энтальпии образования дестинезита была отнесена к температуре 298.15 К несмотря на то, что тепловой эффект, сопровождающий процесс разложения минерала, был измерен в очень широком интервале температур от 50 до 900 °С; и последнее, при расчете авторы использовали справочные данные для энтальпий образования участников реакции при $T = 298.15 \text{ K}$, в том числе и для $\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ (Velasco et al., 2020; табл. 4), однако вода при этой температуре находится в жидком состоянии (разница в энтальпии образования дестинезита составляет около 286 кДж/моль, в энергии Гиббса около 60 кДж/моль).

Таким образом, представленные нами данные по энтальпии образования дестинезита (табл. 4) являются первыми данными, полученными традиционным и проверенным методом калориметрии растворения, и могут быть рекомендованы для внесения в международную базу термодинамических данных для минералов, а также для моделирования процессов вторичного минералообразования при сернокислотном выветривании сульфидо- и фосфатосных пород в зоне гипергенеза.

Авторы выражают благодарность научному редактору журнала член-корреспонденту РАН О.Л. Кускову и рецензентам за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Герман Л.Д. (1956) О дестинезите в зоне окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале. *Записки Всесоюзного Минералогического Общества*. **85**, 574–577.
- Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Косова Д.А., Дедушенко С.К., Мельчакова Л.В., Ксенофонов Д.А. (2023a) Термодинамические свойства кокимбита и алюинококимбита. *Геохимия*. **68**(6), 622–628.
- Gritsenko Yu D., Ogorodova L. P., Vigasina M. F., Kosova D. A., Dedushenko S. K., Melchakova L. V., Ksenofontov D. A. (2023) Thermodynamic Properties of Coquimbite and Aluminocoquimbite. *Geochem. Int.* **61**(6), 643–649.
- Гриценко Ю.Д., Еремина Е.Н., Вигасина М.Ф., Вяткин С.В., Огородова Л.П., Мальцев В.В., Мельчакова Л.В. (2023b) Содалит: спектроскопические и термохимические исследования. *Геохимия*. **68**(7), 720–729.
- Gritsenko Yu D., Eremina E. N., Vigasina M. F., Vyatkin S. V., Ogorodova L. P., Maltsev V. V., Melchakova L. V. (2023) Sodalite: spectroscopic and thermochemical investigations. *Geochem. Int.* **61**(7), 735–743.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. (1974) Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 400 с.
- Иевлев А.Л., Ширяева Л.Л. (1987) Дестинезит Пай-Хоя. *Труды Института геологии Коми НЦ УрО АН СССР*. **58**, 88–92.
- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пиропа. *Геохимия*. (6), 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. *Геохимия*. (12), 1811–1825.
- Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Геохимия*. (12), 1286–1293.
- Kotel'nikov A. R., Kabalov Yu K., Zezyulya T. N., Mel'chakova L. V., Ogorodova L. P. (2000) Experimental study of celestine-barite solid solution. *Geochem. Int.* **38**(12), 1181–1187.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *Журнал Физической Химии*. (9), 1609–1611.
- Швецова И.В., Юдович Я.Э. (1996) Находка дестинезита на Приполярном Урале. *Труды Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. **90**, 90–93.
- Ширяева Л.Л., Модянова Г.Н. (2000) Анализ термической деструкции минералов с двойными комплексными анионами на примере дестинезита. *Труды Института геологии Коми НЦ УрО Российской АН*. **106**, 125–138.

- Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. (2020) Геохимия фосфора Сыктывкар: Геопринт, 511 с.
- Chukanov N. V. (2014) *Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library*. Springer Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.
- Farmer V. C. (1974) *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society 41, Queen's Gate London SW7 5HR, 538 p.
- Frost R., Palmer S. (2011a) Raman spectroscopic study of the minerals diadochite and destinezite $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Implications for soil science. *J. Raman Spectrosc.* **42**(7), 1589–1595.
- Frost R., Palmer S. (2011b) Thermal stability of the soil minerals destinezite and diadochite $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Implications for soils in bush fires. *Thermochim. Acta.* **521**, 121–124.
- IMA list of minerals. [http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_\(2021-11\).pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_(2021-11).pdf).
- Koszowska E., Wesełucha-Birczyńska A., Borzęcka-Prokop B., Porębska E. (2004) Micro and FT-Raman characterization of destinezite. *J. Mol. Struct.* **744**–**747**, 845–854.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251–256.
- Peacor D. R., Rouse R. C., Coskren T. D., Essene E. J. (1999) Destinezite (“diadochite”), its crystal structure and role as a soil mineral at Alum Cave Bluff, Tennessee. *Clays and Clay Minerals.* **47**, 1–11.
- Peng Wenshi, Liu Gaokui (1982) *Infrared spectra of minerals*. Beijing: Science, 473 p.
- Robie R. A., Hemingway B. S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. U. S. Geol. Surv. Bull. **2131**, 461 p.
- Trąbska J., Wesełucha-Birczyńska A., Trybalska B., Przybyła M., Byrska-Fudali M. (2016) Raman microspectroscopy and SEM/EDS in the investigation of white and red painting from Celtic pottery from a Modlniczka site in Poland. *Vib. Spectrosc.* **86**, 233–243.
- Ushakov S. V., Helean K. V., Navronsky A., Boatner L. A. (2001) Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **16**(9), 2623–2633.
- Velasco F., de la Pinta N., Tornos F., Briezowski T., Larrañaga A. (2020) The relationship of destinezite to the acid sulfate alteration at the El Laco magnetite deposit 104 Chile. *Am. Mineral.* **105**, 860–872.

DESTINEZITE: PHYSICOCHEMICAL AND CALORIMETRIC STUDY

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

^aGeological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

^bFersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 4, Moscow, 119692 Russia

^cNUST MISIS, Leninsky pr., 4, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Destinezite ($\text{Fe}_{1.97}^{3+}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_{0.99}(\text{SO}_4)_{0.90}(\text{OH})_{1.20}\cdot 5.97\text{H}_2\text{O}$ (Czech Republic) has been studied by thermal and electron-microprobe analyses, X-ray powder diffraction, IR, Raman, and Mössbauer spectroscopy. The enthalpy of formation of destinezite $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from the elements $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -4258 \pm 12 \text{ kJ/mol}$ was determined by the method of solution calorimetry in melt lead borate $2\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ on a Calvet microcalorimeter Setaram (France). The value of its absolute entropy $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 462.0 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ was estimated, the entropy of formation $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -2054 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ and the Gibbs energy of formation from the elements $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -3646 \text{ kJ/mol}$.

Keywords: destinezite, X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, thermal analysis, Mössbauer spectroscopy, Calve microcalorimetry, enthalpy, entropy, Gibbs energy