ГЕОХИМИЯ, 2024, том 69, № 7, с. 596–607

УДК 549.753.61

ЭПР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ СЕРИИ АМБЛИГОНИТ–МОНТЕБРАЗИТ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ ВОРОНЬИХ ТУНДР (КОЛЬСКИЙ П-ОВ) И САНГИЛЕНСКОГО НАГОРЬЯ (ТУВА)

© 2024 г. С. В. Вяткин[a], Ю. Д. Гриценко[a, b, *], Л. П. Огородова[a, **], М. Ф. Вигасина[a], Д. А. Ксенофонтов[a], Л. В. Мельчакова[a]

[a]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[b]*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия*

**e-mail: ygritsenko@rambler.ru*

***e-mail: logor48@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.
После доработки 26.03.2024 г.
Принята к публикации 03.04.2024 г.

Впервые было проведено комплексное физико-химическое изучение минералов серии амблигонит $LiAlPO_4F$ — монтебразит $LiAlPO_4(OH)$. Выполнено ЭПР спектроскопическое и калориметрическое изучение монтебразита $LiAlPO_4(OH)_{0.9}F_{0.1}$ из редкометальных гранитных пегматитов Шук-Бюль (Сангиленское нагорье, Тува) и амблигонита $LiAlPO_4F_{0.5}(OH)_{0.5}$ из пегматитов Вороньих тундр (Кольский полуостров). Методом ЭПР были обнаружены радиационно-чувствительные парамагнитные центры O–, образующиеся без участия примесных элементов в регулярных узлах кристаллической решетки. Впервые показана возможность проведения ЭПР-геохронометрии по минералам серии амблигонит–монтебразит. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Тиана-Кальве получены энтальпии образования из элементов $\Delta_f H_{el}^0(298.15\ K) = -2326.3 \pm 2.2$ кДж/моль монтебразита состава $LiAl(PO_4)(OH)_{0.9}F_{0.1}$ и амблигонита состава $LiAl(PO_4)F_{0.5}(OH)_{0.5}$ (-2347.9 ± 3.1 кДж/моль), а также рассчитаны значения этого параметра для конечных членов серии идеального состава: для монтебразита -2315.5 ± 2.2 кДж/моль и для амблигонита -2401.6 ± 3.1 кДж/моль. Оценены значения стандартной энтропии $S^0(298.15\ K)$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{el}^0(298.15\ K)$ для промежуточных и конечных членов серии амблигонит–монтебразит.

Ключевые слова: ЭПР спектроскопия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, монтебразит, амблигонит, геохронометрия, Вороньи Тундры, Тува, литиевые пегматиты

DOI: 10.31857/S0016752524070022, **EDN:** JAIVRO

ВВЕДЕНИЕ

Монтебразит — гидроксилсодержащий крайний член изоморфной серии монтебразит $LiAlPO_4(OH)$ — амблигонит $LiAlPO_4F$. Монтебразит встречается главным образом в гранитных пегматитах, обогащённых литием и фосфором, и является одним из поздних первичных продуктов пегматитового процесса. Впервые минерал был найден во Франции в 1871 году и назван по месту его обнаружения в руднике Монтебраз. Амблигонит в отличие от довольно широко распространенного монтебразита встречается редко и является типичным минералом богатых фосфором пегматитовых жил и альбитизированных гранитов. Наряду с другими литиевыми минералами он входит в состав ценных литиевых руд. Амблигонит был открыт в 1817 году в Саксонии. Для природных объектов характерны промежуточные члены этой изоморфной серии. При этом минералы с содержанием фтора более 0.6 а.ф. (*apfu*) встречаются крайне редко (Groat et al., 1990).

Минералы серии амблигонит–монтебразит являются типичными акцессорными минералами в редкометальных Li-Cs-Ta-Sn-Be и Li-Cs-Rb-Ta-Be гранитных пегматитах. В некоторых типах пегматитов они являются важными породообразующими минералами и могут служить перспективным сырьем на литий. Амблигонит и монтебразит встречаются в ассоциации с кварцем, калиевым полевым шпатом, альбитом, сподуменом, петалитом, турмалином, лепидолитом. Первичные амблигонит и монтебразит часто преобразуются с образованием вторичных гидроксил-апатита, мусковита, карбонат-апатита и других минералов. Состав минералов достаточно постоянен за исключением содержания гидроксильных групп и фтора.

В редкометальных пегматитах преобладает обогащённый гидроксилом монтебразит, в котором содержание фтора не превышает 7 мас. %.

На территории России монтебразит отмечен в литиеносных пегматитах месторождений Вороньи Тундры (Кольский полуостров) и Завитинское (Забайкалье); присутствует в составе кварцево-сульфидных жил среди грейзенов месторождения Кестёр (Северная Якутия). Амблигонит найден в Вишняковском месторождении (Восточные Саяны), в литиевых пегматитах Калбинского хребта (Юго-западный Алтай, Казахстан), в пегматитах на р. Енашимо (Енисейский кряж); его крупные кристаллы встречаются в пегматитах Кара-Адыра (Тува). Используемые в ювелирном деле кристаллы амблигонита встречаются в Бразилии (штат Минас-Жерайс), в США (Калифорния, Южная Дакота, Нью-Мексико, Аризона), в Намибии, в Швеции и во Франции.

Оба минерала кристаллизуются в триклинной сингонии (пространственная группа $C\bar{1}$, z = 4). Структура образована располагающимися вдоль оси с цепочками искаженных $AlO_4(F,OH)_2$-октаэдров, соединенных между собой анионами F^- и/или $(OH)^-$, и почти совершенными PO_4-тетраэдрами. Октаэдры и тетраэдры образуют полости, которые заняты ионами Li^+ в двух немного отличающихся положениях вне центра (расщепленная позиция). Два типа октаэдров элементарной ячейки $Al(1)O_4(F,OH)_2$ и $Al(2)O_4(F,OH)_2$, имеют несколько различную ориентацию и структуру: в первых октаэдрах расстояния от Al до кислородных лигандов составляет 1.900, 1.899 и 1.918 Å, а во вторых — 1.906, 1.856 и 1.920 Å (Groat et al., 1990).

Исследованию физико-химических свойств минералов серии амблигонит–монтебразит посвящено небольшое количество работ: авторами (Симонов, Белов, 1958; Baur, 1959; Loh, Wise, 1976; Groat et al., 1990; Dias et al., 2011) была изучена структура минералов и определены параметры элементарной ячейки; ИК и КР спектроскопические исследования проведены в (Groat et al., 1990; Rondeau et al., 2006; Dias et al., 2011; Almeida et al., 2015); результаты ЭПР спектроскопического изучения приведены в (Dias et al., 2011); информация о термической устойчивости амблигонита и монтебразита представлена в (Manly, 1950; Иванова и др., 1974; Braga et al., 2020; Hu et al., 2023). Авторами работы (Loh, Wise, 1976) на основании изучения при t = 600 °C и P = 2 кбар обменного равновесия монтебразит + HF ↔ амблигонит + H_2O была определена величина разности между энергиями Гиббса образования монтебразита и амблигонита равная 37 ккал = 154.8 кДж.

Дальнейшие исследования этих минералов не прекращаются и по сей день, и причиной такого интереса является тот факт, что монтебразит и амблигонит с содержанием около 10 мас. % оксида лития оказались неплохим природным источником лития, столь необходимого для производства литий-ионных аккумуляторов и батарей, широкое распространение которых требует все большего количества лития — этого уникального по своим свойствам самого легкого металла. Как отмечается в работе (Braga et al., 2020), растущий мировой спрос на литий сделал актуальным его получение из литиевых минералов, таких как сподумен, петалит, амблигонит, монтебразит и лепидолит, которое ранее считалось нерентабельным. Таким образом, дальнейшее изучение свойств, условий образования и технологии переработки богатых литием полезных ископаемых приобрело новое значение (Dessemond et al., 2019). В работе (Braga et al., 2020) предложен технически осуществимый способ извлечения лития из концентрата монтебразита с преобладанием гидроксила и низкой концентрацией фтора, что делает его переработку экологически привлекательной.

Настоящая работа, посвященная изучению физико-химических свойств минералов серии амблигонит–монтебразит, является продолжением выполненных авторами в последние годы исследований фосфатных минералов различного состава и генезиса (Ogorodova et al., 2017; Огородова и др., 2018а, 2018б; Огородова и др., 2020; Гриценко и др., 2022; Огородова и др., 2022; Гриценко и др., 2023б).

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ, ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При отборе материала для исследований был изучен химический состав группы образцов серии амблигонит–монтебразит из различных месторождений России, Зимбабве и Бразилии (табл. 1) из коллекции Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН.

Представленные в табл. 1 результаты химического анализа демонстрируют устойчивый состав минералов, различающийся соотношением анионов $F^-/(OH)^-$. Для дальнейших ЭПР спектроскопического и термохимического исследований были выбраны наиболее однородные, хорошо окристаллизованные образцы из месторождений Шук-Бюль, Сангиленское нагорье (Тува) № NF-1063 (далее обр. I) и Вороньи тундры (Мурманская область, Кольский полуостров) № 59627 (далее обр. II). Состав этих образцов значительно отличается по соотношению F^- и OH^-.

Сольбельдырское поле литиевых пегматитов расположено в южной части Сангиленского нагорья, республика Тува. В нем выявлено несколько жильных серий сподуменовых пегматитов литиевой специализации с повышенными содержаниями Li, Nb, Ta, Sn, Be, наиболее крупная из этих серий — месторождение Шук-Бюль. Оно включает

Таблица 1. Содержание основных компонентов в минералах серии амблигонит-монтебразит по данным электронно-зондового анализа

№ образца	Мас. %				Формульные коэффициенты[а]		Географическая привязка образца[б]
	Al_2O_3	P_2O_5	TiO_2	F	F	OH	
66086–1	34.02	51.52	Не обн.	0.4	0.03	0.97	Кара-Адыр, Тува
58365	34.90	49.55	-“-	0.90	0.07	0.93	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
FN-1063[в]	34.88	50.20	-“-	1.18	0.09	0.91	Шук-Бюль, Тува
55557	34.47	49.91	-“-	1.34	0.10	0.90	Охмыльск, Кольский п-ов
58499	36.02	52.15	-“-	1.46	0.11	0.89	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
96873	36.56	52.84	-“-	1.47	0.11	0.89	Бразилия
59628	35.41	51.34	-“-	1.54	0.11	0.89	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
69599	34.44	50.82	0.47	2.27	0.17	0.83	-“-
79201	34.22	50.48	Не обн.	2.43	0.19	0.81	Бикита, Зимбабве
63846	35.59	51.49	0.46	2.65	0.20	0.80	Васин-Мыльк, Кольский п-ов
69576	34.61	50.00	Не обн.	3.22	0.25	0.75	Хребет Олений, Кольский п-ов
58498	34.86	50.07	Не обн.	3.38	0.26	0.74	Вороньи Тундры, Кольский п-ов
66086–2	35.63	51.58	-“-	4.0	0.30	0.70	Кара-Адыр, Тува
59627	36.26	52.17	-“-	6.39	0.47	0.53	Вороньи Тундры, Кольский п-ов

Примечания. [а]Рассчитано с учетом $\sum = F^- + (OH)^- = 1$. [б]Географическая привязка образцов дана в соответствии с базой данных Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН. [в]Для данного образца определено содержание Li_2O методом ICP MS — 9.82 мас. %.

более десяти жил, образующих в апикальной части раздув с минерализацией комплексного Li-Cs-Ta-Sn-Be редкометального типа (Владимиров и др., 2012). Установленный в работе (Кузнецова, Шокальский, 2011) U-Pb методом по цирконам возраст сподуменовых пегматитов Сольбельдерского поля для месторождения Шук-Бюль и рудопроявления Кара-Адыр составляет соответственно 272 и 292.4 ± 5.2 млн лет. Жилы представляют собой субвертикальные плитообразные или изогнутые тела протяженностью до нескольких сотен метров и мощностью от 0.5 до 3–4 м. Они прорывают метапесчаники и метасланцы чахыртойской свиты нижнего кембрия и характеризуются слабо зональным строением, обусловленным чередованием фациальных разновидностей доминирующего мелко- или среднезернистого кварц-сподумен-полевошпатового комплекса. В зоне раздува в кварц-сподумен-полевошпатовом комплексе встречаются гнезда голубоватого альбита клевеландита и лепидолита с кристаллами полихромного эльбаита, кристаллами поллуцита, отдельными крупными кристаллами монтебразита и щелочного берилла, мелкими редкими зернами тантало-ниобатов.

Пегматитовое поле Вороньих тундр находится на правом берегу р. Воронья, имеет длину около 15 км и ширину 5–6 км и расположено в грабен-синклинории, сложенном верхнеархейскими породами зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья: первично-осадочными, эффузивными и интрузивными, метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации. Пегматиты, связанные с двуслюдяными пегматоидными гранитами, имеют позднеархейский возраст. Они образуют жилы, залегающие главным образом в параамфиболитах (Пеков, Кононкова, 2010). Большинство пегматитовых тел практически не содержит минералов редких элементов, в некоторых телах обнаруживается сподумен, а несколько жил обладают комплексной Li-Cs-Rb-Ta-Be редкометальной специализацией. Пегматиты концентрируются в отдельные жильные поля, удаленные одно от другого на расстояние 1–8 км. Обнаружено и разведывалось четыре жильных поля: на горе Охмыльк, у р. Мутайок, на хребте Оленьем и на возвышенности Васин-Мыльк. Наиболее богатые пегматитовые жилы имеют сложное зональное строение. В их строении выделяют от контакта к центру четыре зоны: 1) кварц-плагиоклазовая зона с шерлом; 2) зона блокового микроклина; 3) кварц-альбитовая с мусковитом, сподуменом, бериллом и танталитом; 4) грубозернистая кварц-альбитовая с поллуцитом, лепидолитом, сподуменом, бериллом, монтебразитом, эльбаитом и разнообразными танталатами.

Изученные в настоящей работе образцы представляют собой фрагменты центральных частей пегматитовых жил, содержащих минералы серии амблигонит–монтебразит в ассоциации с калиевым полевым шпатом, сподуменом, кварцем и литиевыми слюдами.

Для изучения минералов методами термического и микрозондового анализов, порошковой рентгенографии, ИК, КР и ЭПР спектроскопии, микрокалориметрии Кальве были использованы подробно описанные нами ранее в работе (Гриценко и др., 2023а) экспериментальные методики и оборудование, установленное на геологическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова.

Метод атомно-эмиссионного анализа La ICP-MS. Содержание Li и примесных элементов в образце FN-1063 (Шук-Бюль, Тува) определено с использованием спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (серия iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific), оснащенного приставкой лазерного пробоотбора (NWR213, ESI New Wave Research). Съемка спектров производилась при условиях: мощность высокочастотного генератора составляла 1200 Вт; время интегрирования на первой щели составляло 25 с; время интегрирования на второй щели — 20 с; число повторов равнялось 3; расход плазмообразующего потока Ar — 15 л/мин. Параметры работы приставки лазерного пробоотбора были следующими: расход гелия через ячейку с образцом составлял 0.4 дм^3/мин; диаметр пятна лазерного луча составлял 80 мкм. Использованное оборудование установлено в ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" — ИРЕА.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов

Изученные образцы I и II представлены однородными белыми непрозрачными фрагментами крупных (до 4 см) кристаллов минералов серии амблигонит–монтебразит.

Порошковая дифрактометрия. Результаты исследования образцов I и II методом порошкового рентгендифракционного анализа показали, что образец I является монтебразитом согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-6915), а положение линий дифрактограммы образца II наиболее близко соответствует промежуточному члену изоморфной серии с соотношением OH^-/F^- = 50 : 50 (Groat et al., 2003) (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-6922). Рассчитанные параметры элементарной ячейки (табл. 2) образца I близки к таковым для практически чистого монтебразита с $F^-/(F^- + OH^-)$ = 0.04 по данным (Groat et al., 2003), а образца II — к амблигониту с $F^-/(F^- + OH^-)$ = 0.55 (табл. 2).

Спектроскопия инфракрасного поглощения. Спектры образцов I и II представлены на (рис. 1). Спектр образца I согласуется со спектром № P225 монтебразита с Голтсовского месторождения (Восточные Саяны), представленным в (Chukanov, 2014). Химический состав этого образца характеризовался весьма незначительным содержанием натрия в позиции лития и преимущественным содержанием гидроксильных групп по сравнению с содержанием фтора, что установлено и для образца изученного в настоящей работе (по данным микрозондового анализа, табл. 1). Спектр образца II согласуется со спектром № 389 амблигонита, найденного в районе горы Васин-Мульк (Кольский полуостров) и спектром № 390 амблигонита из района горы Оловянная (Южная Дакота, США), представленными в (Chukanov, 2014). Состав обоих образцов характеризовался почти равным содержанием гидроксильных групп и фтора, однако, с незначительным превышением содержания гидроксилов над содержанием фтора.

В спектрах изученных нами образцов установлено присутствие незначительного количества адсорбированной воды, которая диагностируется по полосам поглощения при 1588 и 1624 см$^{-1}$ (деформационная колебательная мода) и при 3272 и 3235 см$^{-1}$ (мода валентных колебаний). Присутствие в составе минералов гидроксильных групп фиксируется по наличию в спектре образца I узкой интенсивной полосы с максимумом поглощения при 3390 см$^{-1}$ с плечом при 3521 см$^{-1}$, а в спектре образца II — по менее интенсивной и уширенной полосе поглощения при 3366 см$^{-1}$ и двум слабым по интенсивности полосам при 3547 и 3614 см$^{-1}$. Валентные колебания тетраэдров (PO_4) проявляются полосами поглощения в области 1000–1200 см$^{-1}$, причем для спектра монтебразита (обр. I) полоса поглощения отличается расщепленной на три компоненты формой. Либрационным колебаниям гидроксильных групп соответствуют интенсивные узкие полосы при 808 см$^{-1}$ в спектре монтебразита и при 822 см$^{-1}$ в спектре амблигонита. В низкочастотной спектральной области от 400 до 700 см$^{-1}$ зарегистрированы полосы поглощения при 478/484 и 531/535 см$^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям тетраэдров (PO_4), и полосы при 592/595 и 621/641 см$^{-1}$, приписываемые деформационным колебаниям $AlO_4(F,OH)_2$-октаэдров в соответствии с (Накамото, 1991; Сергеева, 2019). Как отмечалось в работе (Dias et al., 2011), с увеличением количества фтора в минералах серии

Таблица 2. Параметры и объём элементарной ячейки[а] минералов серии амблигонит–монтебразит, изученных в настоящей работе (обр. I и II) и в работе (Groat et al., 2003)

Образец	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, град.	β, град.	γ, град.	*V*, Å^3
I	6.713(3)	7.714(3)	7.008(2)	91.24(2)	117.92(3)	91.70(3)	320.3(2)
II	6.6791(8)	7.7123(7)	6.9553(5)	90.832(8)	117.669(7)	91.309(7)	317.58
Mnt[б]	6.7160(4)	7.7173(7)	7.0228(4)	91.250(6)	117.913(4)	91.786(6)	321.21(4)
Amb[в]	6.6815(6)	7.7160(6)	6.9565(5)	90.777(6)	117.617(6)	91.275(7)	317.43(5)

Примечания. [а]Триклинная сингония, пространственная группа C $\bar{1}$. [б]Монтебразит (*Mnt*) с соотношением $F^-/(F^- + OH^-)$ = 0.04 (Groat et al., 2003). [в]Амблигонит (*Amb*) с соотношением $F^-/(F^- + OH^-)$ = 0.55 (Groat et al., 2003).

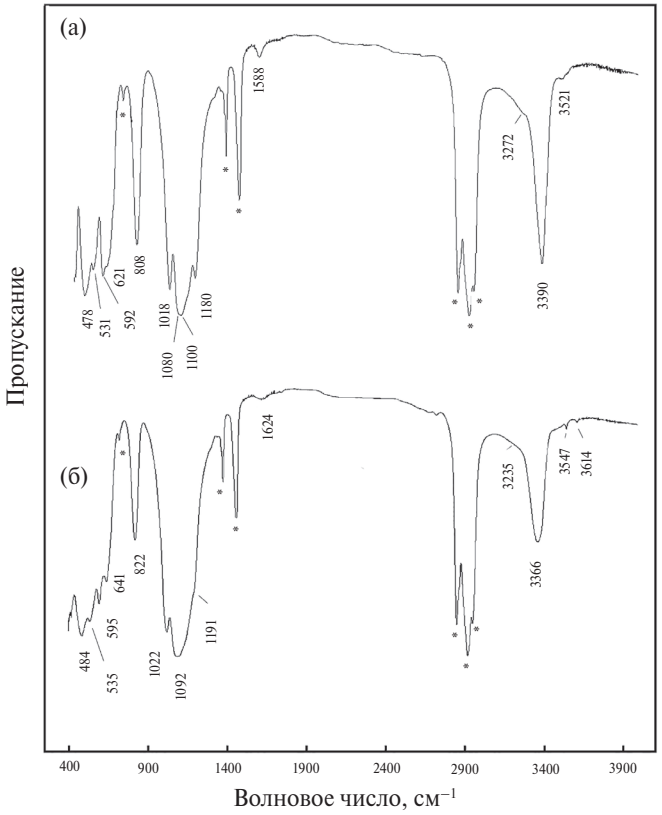


Рис. 1. Спектры инфракрасного поглощения: (а) — монтебразита (обр. I) и (б) — амблигонита (обр. II). * — полосы поглощения вазелинового масла.

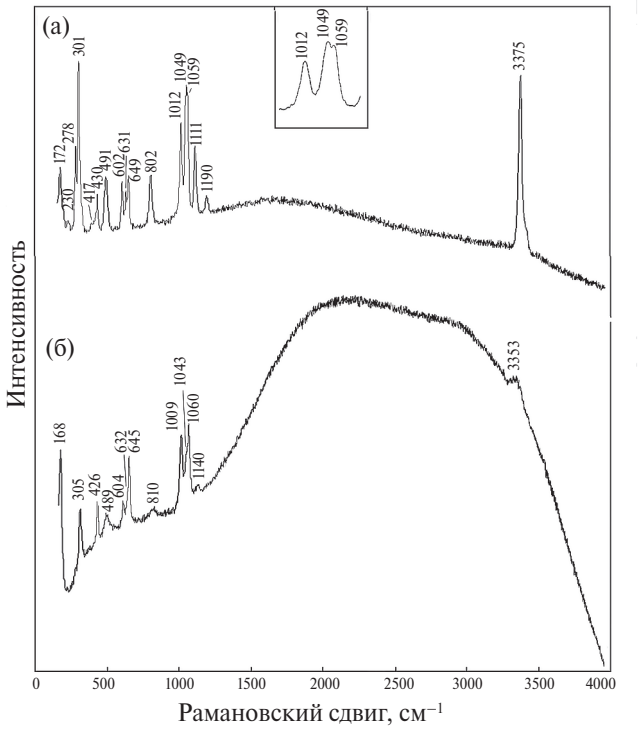


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния: (а) — монтебразита (обр. I) и (б) — амблигонита (обр. II).

амблигонит–монтебразит полосы поглощения, соответствующие либрациям гидроксильных групп и их валентным колебаниям, смещаются — первая в сторону бóльших, а вторая в сторону меньших значений волновых чисел. Аналогичная картина отмечена и в спектрах изученных нами образцов: увеличение значения волнового числа либрационного колебания происходит с 808 см$^{-1}$ в спектре монтебразита до 822 см$^{-1}$ в спектре амблигонита. Основная интенсивная полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям гидроксилов, наоборот, смещается в сторону меньших значений волнового числа — от значения 3390 см$^{-1}$ в спектре монтебразита и до 3366 см$^{-1}$ в спектре амблигонита.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектры изученных минералов представлены на (рис. 2) и согласуются с результатами работы (Rondeau et al., 2006): образец I является монтебразитом, а образец II — амблигонитом. Спектры образцов могут быть описаны с учетом результатов, изложенных в работах (Накамото, 1991; Rondeau et al., 2006; Сергеева, 2019). В высокочастотной спектральной области проявляются линии рассеяния, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных групп: узкая и интенсивная линия с максимумом при 3375 см$^{-1}$ в спектре монтебразита и слабая по интенсивности и широкая линия при 3353 см$^{-1}$ в спектре амблигонита, малая

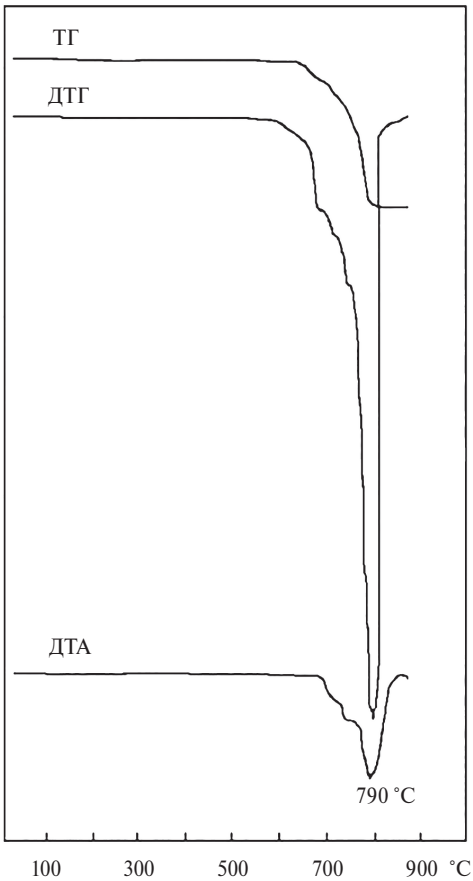


Рис. 3. Термические кривые монтебразита (обр. I).

интенсивность которой указывает на замещение гидроксильных групп анионом F^-. В области средних частот в спектре монтебразита зарегистрированы две узкие и интенсивные линии рассеяния с максимумами на 491 $см^{-1}$ и 802 $см^{-1}$, которым в спектре амблигонита соответствуют слабые линии при 489 $см^{-1}$ и 810 $см^{-1}$, что позволяет связать эти линии с либрационными колебаниями ОН-групп. В спектральном диапазоне 1000–1200 $см^{-1}$ зарегистрирована серия линий рассеяния, соответствующих валентным симметричным и расщепленным трижды вырожденным колебательным модам (PO_4)-тетраэдров. В диапазоне 600–650 $см^{-1}$ располагаются линии рассеяния трижды вырожденных деформационных колебаний, а в области 415–432 $см^{-1}$ сосредоточены линии дважды вырожденных деформационных колебаний тетраэдров. Линии рассеяния, относящиеся к колебаниям $AlO_4(F,OH)_2$-октаэдров, перекрываются с линиями деформационных колебаний фосфорокислородных тетраэдров и в связи с этим в виде отдельных линий не зарегистрированы. В низкочастотной области спектров (примерно < 350 $см^{-1}$) расположены линии рассеяния, соответствующие решеточным модам.

Термический анализ. Результаты изучения поведения при нагревании монтебразита (обр. I) до 850 °С представлены на рис. 3. На кривых ТГ и ДТГ в интервале температур от 600 до 800 °С наблюдается потеря массы равная 5.7 мас. %. На кривой ДТА в этой области температур фиксируется эндотермический эффект с максимумом при 790 °С, соответствующий дегидроксилированию монтебразита и проходящий в несколько непрерывных этапов. При температуре около 840 °С на ДТА кривой зафиксировано начало эндотермического эффекта, связанного с началом плавления образовавшегося в процессе разложения минерала фторида лития. Полученные данные согласуются с результатами предшествующих исследований (Иванова и др., 1974; Braga et al., 2020; Hu et al., 2023). Картина термического поведения амблигонита (обр. II) аналогична картине поведения при нагревании монтебразита (обр. I), потеря массы при дегидроксилировании амблигонита составила 3.2 мас. %.

На основании результатов проведенных исследований методами химического, КР и ИК спектроскопичекого и рентгендифракционного анализов образец I был отнесен к монтебразиту с формулой $LiAl(PO_4)(OH)_{0.91}F_{0.09}$, а образец II — к амблигониту с формулой $LiAl(PO_4)(OH)_{0.53}F_{0.47}$. Содержание гидроксильных групп в составе минералов согласуется с результатами термического анализа.

ЭПР спектроскопическое исследование

Исследования были проведены на монокристаллическом фрагменте размером 5 × 5 × 1.5 мм образца I, и изометричном фрагменте кристалла с поперечным размером около 2 мм образца II.

Спектры ЭПР исследованных образцов получены в ориентации кристаллов $H \| b$; для юстировки были использованы угловые зависимости, описанные в работах (Dias et al., 2011; Toledo et al., 2020). Спектры обусловлены присутствием в их кристаллической структуре нескольких парамагнитных центров. Линии с эффективными значениями g-фактора, равными 7.21 и 4.04, принадлежат катиону Fe^{3+}, замещающему Al^{3+} в октаэдрической позиции в структуре образца I (рис. 4а). Этот центр детально описан в работе (Dias et al., 2011). На рис. 4 отражены лишь две принадлежащие спектру ЭПР этого центра линии, другие проявлены в более высоких полях и малоинтенсивны. В спектре образца II (рис. 4б) линия с g = 7.21 не зарегистрирована, а линия с g = 4.04 имеет амплитуду на уровне фона. Вероятными причинами этого факта следует считать, с одной стороны, в четыре раза меньший объём образца II по сравнению с образцом I,

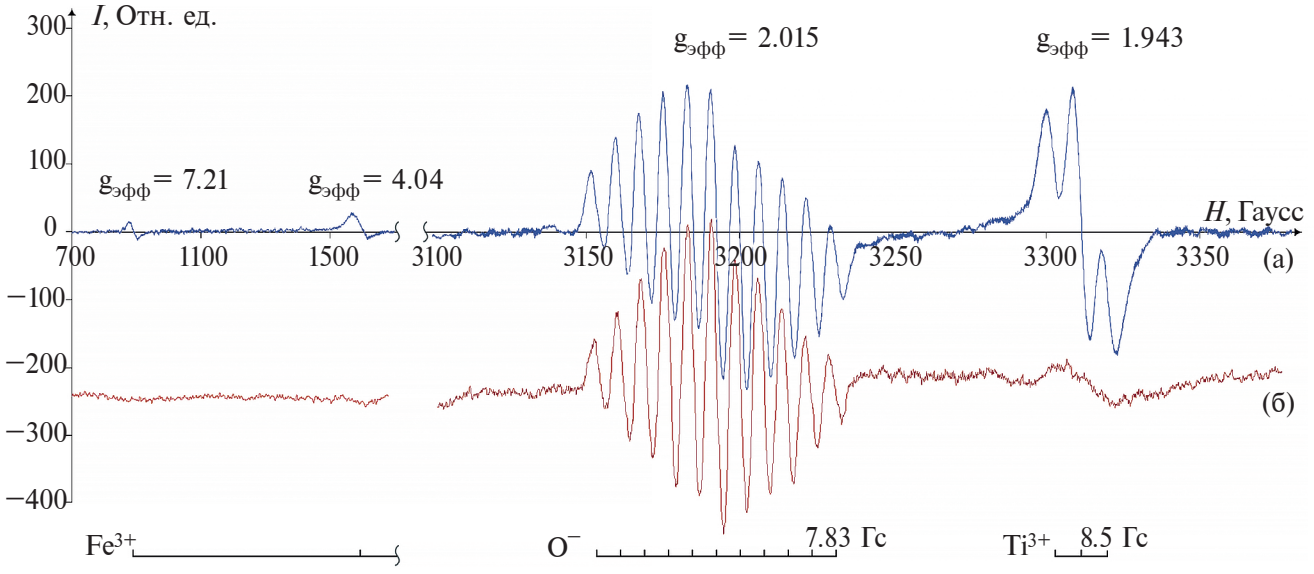


Рис. 4. ЭПР спектры изученных образцов: (а) — монтебразита (обр. I), (б) — амблигонита (обр. II).

а с другой — более низкую концентрацию парамагнитного центров Fe^{3+} в образце II.

Две октаэдрические позиции катиона Al^{3+} в структуре монтебразита различаются лишь длиной связей Al-O. Из шести лигандов четыре являются ионами кислорода; два оставшихся представлены либо гидроксильными группами (собственно монтебразит), либо ионами фтора (амблигонит). И в первом, и во втором случае, а также для промежуточных членов ряда, в непосредственном окружении замещающего алюминий Fe^{3+} присутствуют два иона (F^- или H^+) с магнитным моментом ядер, равным ½, однако суперсверхтонкое взаимодействие (СССТВ) с ними неспаренного электрона парамагнитного центра Fe^{3+} не наблюдается в спектре ЭПР. По мнению авторов (Dias et al, 2011), это происходит из-за значительной ширины линий центра.

Парамагнитный центр с $g_{yy} = 2.015$, спектр которого состоит из 11 линий с постоянной расщепления $A = 7.83$ Гс, обусловлен неспаренным электроном, локализованным на мостиковом ионе O^-, соединяющем два Al^{3+}–октаэдра (Toledo et al., 2020). Расщепление на 11 компонент возникает благодаря СССТВ с двумя ядрами изотопа ^{27}Al ($I = 5/2$; природная распространенность 100 %). Данный парамагнитный центр является дырочным и образуется в результате потери мостиковым кислородом одного электрона вследствие природного (или лабораторного) радиационного облучения (Toledo et al., 2020).

Исследованные в нашей работе образцы по своим парамагнитным свойствам идентичны изученным в работах (Dias et al., 2011; Toledo et al., 2020), за исключением интенсивности линий радиационно-чувствительных центров O^- и Ti^{3+}; содержание титана в составе образца I согласно данным дополнительно проведенного для этого образца ICP MS анализа составляет около 850 ppm.

Исследованный в работе (Toledo et al., 2020) образец монтебразита приобретал интенсивность ЭПР сигналов указанных центров, сопоставимую с полученной для образца I в нашем исследовании, лишь после лабораторного γ-облучения с дозой порядка 20 Мрад, тогда как исследованные нами образцы никакой лабораторной радиационной обработке не подвергались. Наличие в значительном количестве радиационно-чувствительных центров O^- и Ti^{3+} в парамагнитном состоянии указывает на присутствие радиоактивных изотопов в составе окружающих пород, а также на древний возраст этих образцов, позволивший накопить палеодозу облучения, достаточную для образования значительных количеств радиационно-чувствительных дырочных и электронных центров. Кристаллизация монтебразита (обр. I) в сподуменовых пегматитах литиевой специализации с высокой долей вероятности обусловливает наличие природного внешнего радиационного фона. Накопление в этих условиях большой дозы облучения, требует еще и длительного, даже по геологическим масштабам, промежутка времени, и косвенно подтверждает данные о возрасте пегматитов Сольбельдырского пегматитового поля, включающего месторождение Шук-Бюль, установленные в работе (Кузнецова, Шокальский, 2011) в пределах 272 ± 5.2 млн лет.

Интенсивность линий парамагнитного центра O^- в образце II практически идентична их интенсивности в спектре образца I, хотя объемы вещества самих образцов различаются в четыре раза; а сами спектры были получены в одинаковых условиях. Такой эффект может быть следствием сравнительно более высокой концентрации радиоактивных изотопов в химическом составе образца II или в его окружении, либо, что более вероятно, его значительно большего возраста. Возраст литиевых пегматитов Вороньих тундр, согласно полученным изотопным исследованиям возраста магматического циркона из этих пород, составляет 2607 ± 9 млн лет для месторождения Охмыльк и 2619 ± 29 млн лет для месторождения Васин-Мыльк (Кудряшов и др., 2023).

Авторы работы (Toledo et al., 2020) также предполагают, что электроны, освобождающиеся при образовании кислородных дырочных центров, захватываются вторым типом радиационно-чувствительных центров в кристаллической структуре монтебразита. Он представляет собой примесный центр, возникающий при замещении алюминия на титан. После захвата электрона катион титана становится парамагнитным (Ti^{3+}), наиболее интенсивная часть его ЭПР спектра представлена тремя линиями (рис. 4а, $g_{yy} = 1.943$, расщепление $A = 8.5$ Гс). Такой спектр возникает в результате СССТВ захваченного неспаренного электрона, локализующегося на 3*d* орбитали основного природного изотопа ^{48}Ti ($I = 0$, природная распространенность 73.8 %), с двумя ядрами ^1H гидроксильных комплексов или с ядрами F, находящимися на тех же позициях, входящих в октаэдрическое окружение занимаемой Ti^{3+} структурной позиции.

Рассчитанные нами g-факторы этих двух парамагнитных центров (для использованной при съемке ориентации кристаллов $H \| b$) близки к значениям, определённым в работе (Toledo et al., 2020): $g_{yy} = 2.0075(2)$ для O^- центра и $g_{yy} = 1.9386(1)$ для Ti^{3+} центра.

Окружающие наиболее интенсивную часть ЭПР спектра центра Ti^{3+} малоинтенсивные сателлитные линии (рис. 4а) обязаны своим появлением СССТВ с двумя другими природными изотопами титана: ^{47}Ti ($I = 5/2$, природная распространенность 7.4 %) и ^{49}Ti ($I = 7/2$, природная распространенность 5.4 %).

Интенсивность линий центра Ti^{3+} в спектре образца II (рис. 4б) мала, несмотря на накопленную им значительную палеодозу излучения. Причиной может быть более низкое содержание в нем титана в качестве структурной примеси. В отличие от

парамагнитного центра O^-, образующегося на регулярных узлах кристаллической решетки, концентрация Ti^{3+} центра в парамагнитном состоянии зависит не только от полученной дозы облучения, но и от исходной концентрации структурной примеси титана.

Следует отметить, что пара из радиационно-чувствительных центров, один из которых является дырочным и локализуется на O^-, связанном с Al, а второй — электронным и образуется на ионе Ti^{3+}, известна также в кристаллической структуре кварца (Ikeya, 1993). Свойства этих центров переходить в парамагнитное состояние под действием ионизирующего облучения положены в основу методик ЭПР-датирования.

Калориметрическое исследование

На микрокалориметре Кальве методом "сброса" были измерены значения суммарного теплового эффекта, состоящего из приращения энтальпии минералов при 973 K [H^0(973 K) — H^0(298.15 K)] и энтальпии их растворения при этой температуре $\Delta_{раств}H^0$(973 K). Средние значения величин измеренных тепловых эффектов из 7 экспериментов для образца I и из 6 экспериментов для образца II составили 1339.3 ± 8.0 Дж/г = = 195.7 ± 1.2 кДж/моль (M = 146.11 г/моль) и 1192.3 ± 19.0 Дж/г = 175.27 ± 2.8 кДж/моль (M = 146.92 г/моль) соответственно; погрешности определены с вероятностью 95 %.

С использованием полученных калориметрических данных и термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, а также реакций (1) и (4), уравнений (2), (3), (5) и (6) были рассчитаны энтальпии образования из элементов, изученных в настоящей работе промежуточных членов изоморфной серии амблигонит–монтебразит с упрощенными формулами составов.

Для образца I:

$$0.1\,LiF + 0.45\,Li_2O + 0.5\,P_2O_5 + 0.3\,Al(OH)_3 + 0.35\,Al_2O_3 = LiAlPO_4(OH)_{0.9}F_{0.1}, \quad (1)$$

$$\Delta_{р-ции(1)}H^0(298.15\,K) = 0.1\,\Delta HLiF + 0.45\,\Delta HLi_2O + 0.5\,\Delta HP_2O_5 + 0.3\,\Delta HAl(OH)_3 + 0.35\,\Delta HAl_2O_3 - \Delta HLiAlPO_4(OH)_{0.9}F_{0.1}, \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\,K)LiAlPO_4(OH)_{0.9}F_{0.1} = \Delta_{р-ции(1)}H^0(298.15\,K) + 0.1\Delta_f H^0(298.15\,K)LiF + 0.45\Delta_f H^0(298.15\,K)Li_2O + 0.5\Delta_f H^0(298.15\,K)P_2O_5 + 0.3\Delta_f H^0(298.15\,K)Al(OH)_3 + 0.35\Delta_f H^0(298.15\,K)Al_2O_3 \quad (3)$$

и для образца (II):

$$0.5\,LiF + 0.25\,Li_2O + 0.5\,P_2O_5 + 0.5/3\,Al(OH)_3 + 2.5/6\,Al_2O_3 = LiAlPO_4(OH)_{0.5}F_{0.5}, \quad (4)$$

$$\Delta_{р-ции(4)}H^0(298.15\,K) = 0.5\,\Delta HLiF + 0.25\,\Delta HLi_2O + 0.5\,\Delta HP_2O_5 + 0.5/3\,\Delta HAl(OH)_3 + 2.5/6\,\Delta HAl_2O_3 - \Delta HLiAlPO_4(OH)_{0.5}F_{0.5}, \quad (5)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\,K)LiAlPO_4(OH)_{0/9}F_{0.1} = \Delta_{р-ции(4)}H^0(298.15\,K) + 0.5\Delta_f H^0(298.15\,K)LiF + 0.25\Delta_f H^0(298.15\,K)Li_2O + 0.5\Delta_f H^0(298.15\,K)P_2O_5 + 0.5/3\Delta_f H^0(298.15\,K)Al(OH)_3 + 2.5/6\Delta_f H^0(298.15\,K)Al_2O_3, \quad (6)$$

где ΔH = [H^0(973 K) — H^0(298.15 K) + $\Delta_{раств}H^0$(973 K)] — термохимические данные для оксидов лития, фосфора, алюминия, гидроксида алюминия и фторида лития (табл. 3); $\Delta_f H^0$(298.15 K) — энтальпии образования компонентов реакций (1) и (4) (табл. 3). Рассчитанные значения энтальпии образования изученных минералов приведены в (табл. 4).

Для расчета энтальпии образования конечных членов ряда — собственно монтебразита и амблигонита в полученные в работе калориметрические данные для образцов I и II были введены поправки на их молекулярные массы (M = 145.90 и 147.90 г/моль соответственно). По уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3), были рассчитаны значения $\Delta_f H^0$(298.15 K) монтебразита и амблигонита, приведенные в (табл. 4).

Величины абсолютной энтропии минералов (табл. 4) были оценены по методу Латимера, учитывающего усредненные энтропийные вклады катионов и анионов, входящих в состав минералов (Наумов и др., 1971). Значения $\Delta_f S^0$(298.15 K) (табл. 4) были рассчитаны с использованием данных по S^0(298.15 K) элементов, входящих в их состав (Robie, Hemingway, 1995). Значения $\Delta_f G^0$(298.15 K) вычислены с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования минералов (табл. 4).

На рис. 5 показана зависимость энтальпии образования из элементов четырех членов серии амблигонит–монтебразит от соотношения $OH^-/(F^- + OH^-)$ по данным табл. 4. Полученное значение $\Delta_f H^0$(298.15 K) для промежуточного члена серии с соотношением $OH^-/(F^- + OH)$ близким к 0.5 отклоняется от прямой, соответствующей идеальному непрерывному твердому раствору. В работах (Černa et al., 1973; Greiner, Bloss, 1987; Groat et al., 1990) представлены результаты,

Таблица 3. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования минералов серии амблигонит–монтебразит (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973\ K) - H^0(298.15\ K) + \Delta_{раств}H^0(973\ K)$	$-\Delta_fH^0(298.15\ K)$
Li_2O (к.)	−18.3 ± 2.2[а]	597.9 ± 2.1[б]
Al_2O_3 (корунд)	107.38 ± 0.59[в]	1675.7 ± 1.3[б]
$Al(OH)_3$ (гиббсит)	172.6 ± 1.9[г]	1293.1 ± 1.2[б]
P_2O_5 (к.)	−326.48 ± 1.21[д]	1504.9 ± 0.5[б]
LiF (к.)	92.8 ± 1.2[е]	618.3 ± 0.7[ж]

Примечания. [а]По данным (Xu et al., 1999). [б]Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995). [в]Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973\ K) - H^0(298.15)]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{раств}H^0(973\ K)$ для корунда (Ogorodova et al., 2003). [г]По данным (Огородова и др., 2011). [д]По данным (Ushakov et al., 2001). [е]По данным (Ogorodova et al., 2004). [ж]Справочные данные (Термодинамические..., 1982).

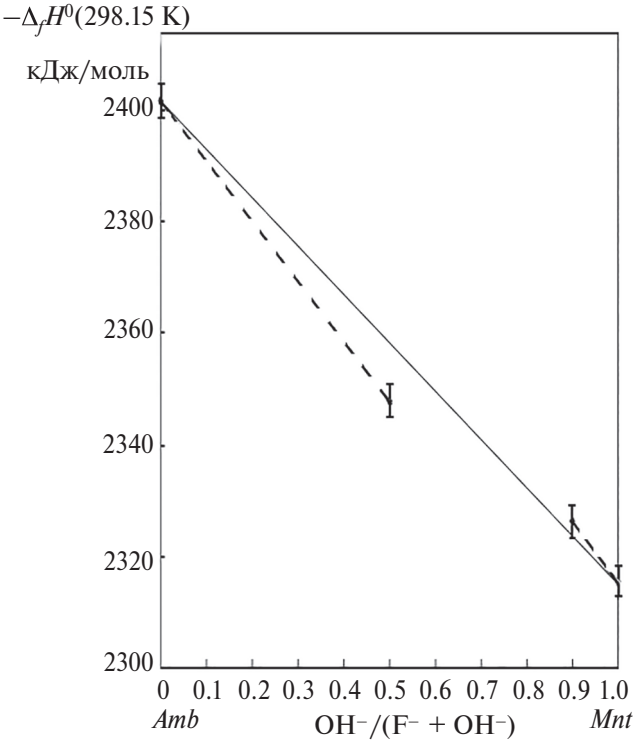


Рис. 5. Зависимость энтальпии образования из элементов минералов серии амблигонит–монтебразит (с соответствующими погрешностями) от соотношения $OH^-/(F^- + OH^-)$. Сплошная линия соответствует идеальному твердому раствору; пунктирные линии построены по полученным в настоящей работе данным.

указывающие на нелинейную зависимость оптических свойств, параметра *b* и объема элементарной ячейки минералов этой серии от соотношения F^- и OH^-; причем в работе (Groat et al., 1990) этот факт объясняется тем, что при отношении $F^- : OH^- = 0.5 : 0.5$ происходит расщепление кристаллографической позиции лития, что и приводит к отступлению от линейной зависимости указанных выше параметров.

С использованием полученных значений термодинамических параметров для конечных членов серии амблигонит–монтебразит и заимствованных в справочном издании (Robie, Hemingway, 1995) термодинамических констант для H_2O и аниона F^-, по уравнению (7)

$$LiAlPO_4(OH) + H^+ + F^- = LiAlPO_4F + H_2O \qquad (7)$$

была рассчитана кривая равновесия минеральных фаз в условиях высокой кислотности минералообразующей среды (рис. 6). Как следует из диаграммы, при типичных температурах образования редкометальных литиевых гранитных пегматитов (400–600 °C) амблигонит образуется в условиях повышенной кислотности минералообразующей среды (pH < 3) при высокой активности HF, что соответствует его относительно редкой встречаемости в природе (Groat et al., 1990). В условиях не высокой кислотности (при значениях pH близких к нейтральным) с уменьшением активности HF устойчивым минералом становится монтебразит, что проявляется в образовании вторичного

Таблица 4. Термодинамические свойства минералов серии амблигонит–монтебразит, полученные в настоящей работе[а]

Минерал	$-\Delta_fH^0(298.15\ K)$, кДж/моль	$S^0(298.15\ K)$[б], Дж/(моль·K)	$-\Delta_fS^0(298.15\ K)$[в], Дж/(моль·K)	$-\Delta_fG^0(298.15\ K)$[г], кДж/моль
Монтебразит $LiAl(PO_4)(OH)$	2315.5 ± 2.2[д]	136.0	540.7	2154.2
$LiAl(PO_4)(OH)_{0.9}F_{0.1}$	2326.3 ± 2.2[е]	135.2	534.8	2166.8
Амблигонит $LiAl(PO_4)\ F_{0.5}(OH)_{0.5}$	2347.9 ± 3.1[е]	132.2	511.2	2195.5
$LiAl(PO_4)\ F$	2401.6 ± 3.1[ж]	128.4	481.7	2258.0

Примечания. [а]Погрешности $-\Delta_fH^0(298.15\ K)$ рассчитаны методом накопления ошибок. [б]Оценено по методу Латимера. [в]Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15\ K)$ элементов, входящих в состав изученных минералов (Robie, Hemingway, 1995). [г]Рассчитано по формуле $\Delta_fG^0 = \Delta_fH^0 - T\Delta_fS^0$. [д]Оценено из калориметрических данных по растворению монтебразита состава $LiAl(PO_4)(OH)_{0.9}F_{0.1}$. [е]Получено методом расплавной калориметрии растворения. [ж]Оценено из калориметрических данных по растворению амблигонита состава $LiAl(PO_4)\ F_{0.5}(OH)_{0.5}$.

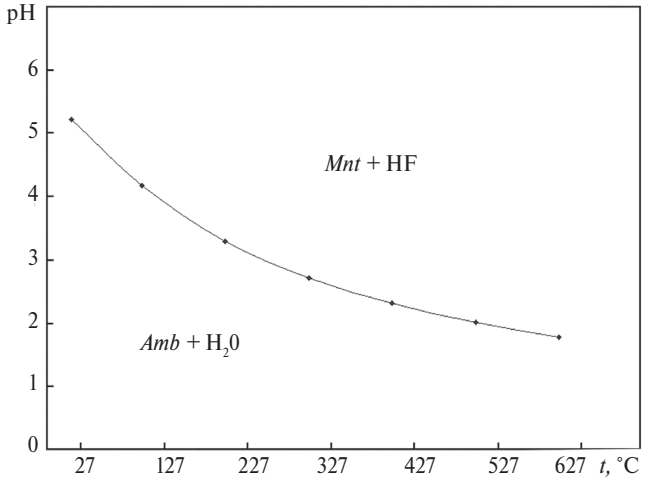


Рис. 6. Диаграмма равновесия амблигонит (*Amb*) — монтебразит (*Mnt*).

монтебразита по амблигониту (London, Burt, 1982; Baldwin et al., 2000).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом ЭПР экспериментально зарегистрировано накопление в значимых количествах в минералах серии амблигонит–монтебразит радиационно-чувствительных парамагнитных центров O^- и Ti^{3+} под воздействием природного радиационного облучения. Показана перспективная возможность проведения ЭПР-геохронометрии, основанная на зависимости количества парамагнитных центров O^- от полученной палеодозы облучения. При этом радиационно-чувствительный парамагнитный центр O^- формируется только с участием видообразующих химических элементов, входящих в регулярные узлы кристаллической решетки; таким образом определение возраста не будет осложнено вариациями примесных элементов, как в большинстве ЭПР-геохронологических методик.

Впервые определены значения термодинамических констант $\Delta_f G^0$(298.15 K) и $\Delta_f H^0$(298.15 K) для конечных и промежуточных членов серии амблигонит–монтебразит; полученные данные могут быть рекомендованы для термодинамического моделирования процессов образования ассоциаций, содержащих эти минералы, а также моделирования оптимальных технологических условий переработки литиевых руд.

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

Авторы выражают благодарность рецензентам и научному редактору чл.-корр. РАН О.Л. Кускову за полезные замечания и советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Загорский В.Е., Макагон В.М., Кузнецова Л.Г., Смирнов С.З., Исупов В.П., Белозеров И.М., Уваров А.Н., Гусев Г.С., Юсупов Т.С., Анникова И.Ю., Бескин С.М., Шокальский С.П., Михеев Е.И., Котлер П.Д., Мороз Е.Н., Гаврюшкина О.А. (2012) Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири. *Химия в интересах устойчивого развития.* **20,** 3–20**.**

Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Дедушенко С.К., Вяткин С.В., Ксенофонтов Д.А., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2022) As-содержащий фосфосидерит из Чили (район Копьяпо, Атакама). *Геохимия.* **67**(10), 1029–1036.

Gritsenko Yu D., Vigasina M.F., Dedushenko S.K., Ksenofontov D.A, Melchakova L.V., Ogorodova L.P. (2022) As-bearing phosphosiderite from Copiapo district, Atacama, Chile. *Geochem. Int.* **60**(10), 1029–1036.

Гриценко Ю.Д., Ерёмина Е.Н., Вигасина М.Ф., Вяткин С.В., Огородова Л.П., Мальцев В.В., Мельчакова Л.В. (2023а) 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. (2023a) Sodalite: spectroscopic and thermochemical investigations. *Geochem. Int.* **61**(7), 735–743.

Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Дедушенко С.К., Вяткин С.В., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. (2023б) Физико-химические характеристики железосодержащего лазулита из гранитных пегматитов Патомского нагорья, Иркутская область. *Новые данные о минералах.* **57**(3), 63–73.

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

Кудряшов Н.М., Калинин А.А., Лялина Л.М., Удоратина О.В., Селиванова Е.А., Галеева Е.В., Зыкова Т.С. (2023) Редкометальные пегматитовые месторождений Охмыльк и Васин-Мыльк (северо-восточная часть Фенноскандинавского щита): U-Pb изотопно-геохронологические исследования циркона. Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. **20**, 588–596.

Кузнецова Л.Г., Шокальский С.П. (2011) Месторождения лития в редкометалльных пегматитах Республики Тыва. Материалы Всероссийского научно-практического совещания "Литий России". Новосибирск: Изд-во СО РАН, 65–70.

Накамото К. (1991) ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 536 с.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 230 с.

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.

Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Гриценко Ю. Д., Ксенофонтов Д. А. (2018а) Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди – псевдомалахита. *Геохимия*. (5), 485–489.

Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Gritsenko Yu. D., Ksenofontov D. A. (2018a) Calorimetric study of natural basic copper phosphate — pseudomalachite. *Geochem. Int.* **56**(4), 397–401.

Огородова Л. П., Мельчакова Л. В., Вигасина М. Ф., Ксенофонтов Д. А. Брызгалов И. А. (2018б) Калориметрическое изучение природного анапаита. *Геохимия*. (4), 402–406.

Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Gritsenko Yu. D., Ksenofontov D. A. (2018b) Calorimetric study of natural anapaite. *Geochem. Int.* **56**(5), 484–487.

Огородова Л. П., Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Косова Д. А., Мельчакова Л. В., Фомина А. Д. (2020) Природные водные ортофосфаты магния — бобьерит и ковдорскит: ИК- и КР-спектроскопическое, термическое и термохимическое исследования. *Геохимия*. **65** (2), 153–164.

Ogorodova L. P., Gritsenko Yu. D., Vigasina M. F., Kosova D. A., Fomona A. D., Melchakova L. V. (2020) Natural magnesium hydrous orthophosphates bobierite and kovdorskite: FTIR, Raman, thermal and thermochemical study. *Geochem. Int.* **58**(2), 189–199.

Огородова Л. П., Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Вяткин С. В., Мельчакова Л. В., Ксенофонтов Д. А. (2022) Энтальпия образования бразилианита (по калориметрическим данным). *Геохимия*. **67**(11), 1101–1108.

Ogorodova L. P., Gritsenko Yu. D., Vigasina M. F., Vyatkin S. V., Melchakova L. V., Ksenofontov D. A. (2022) Enthalpy of formation of brazillianite: calorimetric data. *Geochem. Int.* **60** (11), 1114–1121.

Пеков И. В., Кононкова Н. Н. (2010) Рубидиевая минерализация в редкометальных гранитных пегматитах Вороньих тундр (Кольский полуостров, Россия). *Геохимия*. (7), 741–760.

Pekov I. V., Kononkova N. N. (2010) Rubidium mineralization in rare-element granitic pegmatites of the Voron'i Tundras, Kola Peninsula, Russia. *Geochem. Int.* **48** (7), 695–713.

Сергеева А. В. (2019) Инфракрасные спектры минералов группы алунита, сформированных на термальных полях. Журнал прикладной спектроскопии. **86**(3), 333–340.

Симонов В. И., Белов Н. В. (1958) Определение структуры амблигонита методом минимализации. *Кристаллография*. **3**(4), 428–437.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. (1982). (Под ред. В. П. Глушко). Т.IV. Кн. 2. М.: Наука. 560 с.

Almeida R. M., Höfer S., Mayerhöfer T. C., Popp J., Krambrock K., Lobo R. P.S.M., Dias A., Moreira R. L. (2015) Optical phonon features of triclinic montebrasite: dispersion analysis and non-polar Raman modes. *Vib. Spectrosc*. **77**, 25–34.

Baldwin J. R., Hill P. G., Knorring O., Oliver G. J.H. (2000) Exotic aluminium phosphates, natromontebrasite, brazilianite, goyazite, gorceixite and crandallite from rare-element pegmatites in Namibia. *Mineral. Mag.* **64**(6), 1147–1164.

Baur W. H. (1959) Die Kristallstruktur des Edelambligonite $LiAlPO_4(OH,F)$. *Acta Cryst.* **12,** 988–994.

Braga P. F.A., França C. A., Gonçalves C. C., Ferraz P. F.V., Neumann R. (2020) Extraction of lithium from a montebrasite concentrate: Applied mineralogy, pyro- and hydrometallurgy. *Hydrometallurgy.* **191**, No. 105249.

Černa I., Černy P., Ferguson R. B. (1973) The fluorine content and some physical properties of the amblygonite–montebrasite minerals. *Am. Mineral*. **58**, 291–301.

Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.

Dessemond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.F. (2019) Spodumene: the lithium market, resources and processes. *Minerals.* **9** (6), No. 334.

Dias L. N., Pinheiro M. V.B., Moreira R. L., Krambrock K., Guedes K. J., Menezes Filho L. A.D., Karfunkel J., Schnellrath J., Scholz R. (2011) Spectroscopic characterization of transition metal impurities in natural montebrasite/amblygonite. *Am. Mineral***. 96**, 42–52.

Greiner D. J., Bloss F. D. (1987) Amblygonite-montebrasite optics: Response to (OH^-) orientation and rapid estimation of F^- from 2*V. Am. Mineral.* **72**, 617–624.

Groat L. A., Raudsepp M., Hawthorne F. C. (1990) The amblygonite-montebrasite series: characterization by single-crystal structure refinement, infrared spectroscopy, and multinuclear MAS-NMR spectroscopy. *Am. Mineral.* **75**, 992–1008.

Groat L. A., Chakoumakos B. C., Brouwer D. H., Hoffman C. M., Fyfe C. A., Morell H., Schultz A. J. (2003) The amblygonite ($LiAlPO_4F$)-montebrasite ($LiAlPO_4OH$) solid solution: A combined powder and single-crystal neutron diffraction and solid-state ^6Li MAS, CP MAS, and REDOR NMR study. *Am. Mineral.* **88**, 195–210.

Hu D., Ma B., Liu Yu., Zhao Q., Lv Yi., Wang C., Chen Yo. (2023) Phase transformation of montebrasite for efficient exstraction and separation of lithium, aluminum, phosphorus. *J. Environmental Chemical Engineering (JECE).* **11**, No.109817.

Ikeya M. (1993) New Applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy. Singapore: World Scientifie. 500 p.

Loh S. E., Wise W. S. (1976) Synthesis and fluorine-hydroxyl exchange in the amblygonite series. *Can. Mineral.* **14**, 357–363.

London D., Burt D. M. (1982) Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *Am. Mineral.* **67**, 97–113.

Manly R. L. (1950) The differential thermal analysis of certain phosphates. *Am. Mineral.* **35**(1–2), 108–115.

Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251–256.

Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Peretyzhko I. S. (2004) Thermodynamics of natural tourmaline–elbaite. *Thermochim. Acta.* **419,** 211–214.

Ogorodova L., Vigasina M., Melchakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. (2017) Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphate: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* **110**, 193–200.

Robie R. A., Hemingway B. S. (1995) 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.* **2131**, 461 p.

Rondeau B., Fritsch E., Lefevre P., Guiraud M., Fransolet A.-M., Lulzac Y. (2006) A Raman investigation of the amblygonite–montebrasite series. *Can. Mineral.* **44**, 1109–1117.

Toledo J. R., de Oliveira R., Dias L. N., Chaves M. L.C., Karfunkel J., Scholz R., Pinheiro M. V.B., Krambrock K. (2020) Radiation-induced defects in montebrasite: An electron paramagnetic resonance study of O^- hole and Ti^{3+} electron centers. *Am. Mineral.* **105**(7), 1051–1059.

Ushakov S. V., Helean K. V., Navronsky A., Boatner L. A. (2001) Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **16**(9), 2623–2633.

Xu H. W., Heaney P. J., Navrotsky A., Topor L. J., Liu J. (1999) Thermochemistry of stuffed quartz–derivative phases along the join $LiAlSiO_4$–SiO_2. *Am. Mineral.* **84**, 1360–1369.

EPR SPECTROSCOPIC AND CALORIMETRIC STUDY OF MINERALS OF THE AMBLYGONITE–MONTEBRASITE SERIES FROM RARE-METAL PEGMATITE OF THE VORONIYE TUNDRY (KOLA PENINSULA) AND SANGILEN HIGHLANDS (TUVA)

© 2024 S. V. Vyatkin[a], Yu. D. Gritsenko[a, b, *], L. P. Ogorodova[a, **], M. F. Vigasina[a], D. A. Ksenofontov[a], L. V. Melchakova[a]

[a] Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia
[b] Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninsky pr., 18, Moscow, 119692 Russia
**e-mail: ygritsenko@rambler.ru*
***e-mail: logor48@mail.ru*

Received January 17, 2024; revised March 26, 2024; accepted April 03, 2024

For the first time, a comprehensive physicochemical study of minerals of the amblygonite $LiAlPO_4F$ — montebrasite $LiAlPO_4(OH)$ series was carried out. An EPR spectroscopic and calorimetric study of montebrasite $LiAlPO_4(OH)_{0.9}F_{0.1}$ from rare-metal granite pegmatites Shuk-Byul (Sangilen Highlands, Tuva) and amblygonite $LiAlPO_4F_{0.5}(OH)_{0.5}$ from pegmatites of the Voroniye tundras (Kola Peninsula) was carried out. Using the EPR method, radiation-sensitive paramagnetic O^- centers were discovered, they were formed without the participation of impurity elements in regular sites of the crystal lattice. For the first time, the possibility of carrying out EPR geochronometry on minerals of the amblygonite–montebrasite series has been demonstrated. Using the method of high-temperature melt dissolution calorimetry on a Tiana-Calvé microcalorimeter, the enthalpies of formation from the elements $\Delta_f H^0_{el}(298.15\ K) = -2326.3 \pm 2.2$ kJ/mol of montebrasite with the composition $LiAl(PO_4)(OH)_{0.9}F_{0.1}$ and of amblygonite with the composition $LiAl(PO_4)\ F_{0.5}(OH)_{0.5}$ (-2347.9 ± 3.1 kJ/mol) were obtained; and the values of this parameter were calculated for the end members with ideal composition of the series: for montebrasite (-2315.5 ± 2.2 kJ/mol) and for amblygonite (-2401.6 ± 3.1 kJ/mol). The values of the standard entropy $S^0(298.15\ K)$ and the Gibbs energy of formation $\Delta_f G^0_{el}(298.15\ K)$ for intermediate and end members of the amblygonite–montebrasite series are estimated.

Keywords: EPR spectroscopy, Calvet microcalorimetry, enthalpy of formation, montebrasite, amblygonite, geochronometry, Voroniye tundras, Tuva, lithium pegmatites