

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БРАЗИЛИАНИТА (ПО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

© 2022 г. Л. П. Огородова<sup>а, \*</sup>, Ю. Д. Гриценко<sup>а, б, \*\*</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>а</sup>, С. В. Вяткин<sup>а</sup>,  
Л. В. Мельчакова<sup>а</sup>, Д. А. Ксенофонтов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет,  
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

\*e-mail: logor48@mail.ru

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

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Исследован бразилианит  $\text{Na}_{0.91}\text{Al}_{3.03}(\text{PO}_4)_{1.98}(\text{OH})_{4.06}$  (Галилея, Минас-Жерайс, Бразилия) методами термического и электронно-микронного анализа, порошковой рентгенографии, ИК, КР и ЭПР спектроскопии. Методом ЭПР установлено, что особенностью исследованного образца является присутствие структурной примеси ванадия. Методом калориметрии растворения в расплаве бората свинца  $2\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования бразилианита  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  из элементов  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -5322.3 \pm 5.1$  кДж/моль. Оценено значение абсолютной энтропии  $S^0(298.15 \text{ K}) = 303.8 \pm 0.9$  Дж/(моль · К), рассчитаны энтропии образования  $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K}) = -1407.1 \pm 1.1$  Дж/(моль · К) и энергия Гиббса образования из элементов  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}) = -4902.8 \pm 5.1$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** бразилианит, порошковая рентгенография, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, ЭПР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

**DOI:** 10.31857/S0016752522110103

### ВВЕДЕНИЕ

Бразилианит – основной фосфат натрия и алюминия  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . В качестве изоморфных примесей в позициях катионов может содержать Fe, Mn, Ba, Sr, Ca, Mg, Na, K, в позиции гидроксильных групп – F и Cl, а анион  $[\text{PO}_4]^{3-}$  может замещаться на  $[\text{VO}_4]^{3-}$  или  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ . Впервые бразилианит был найден в 1944 году в пегматитах Коррегу-Фриу в районе Линополис (штат Минас-Жерайс, Бразилия) и назван по месту своего первого обнаружения. В настоящее время самыми значительными месторождениями бразилианита являются бразильские штаты Эспириту-Санту и Минас-Жерайс, где найденные кристаллы бразилианита достигают размеров  $12 \times 8$  см. Он встречается также в пегматитах некоторых стран Европы (Австрии, Германии, Чехии) и Северной Америки (США и Канаде).

В большинстве случаев бразилианит описывается как относительно низкотемпературный гидротермальный минерал в богатых фосфатами зонах гранитных пегматитов. Он встречается вместе с кварцем, мусковитом, турмалином, бериллом, иногда

образует сростания с другими, в том числе и самыми низкотемпературными фосфатами – фторапатитом, дзанадзитом  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Ve}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , горманитом  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сузалитом  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , скорцалитом  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ , бераунитом  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_5^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , чилдренитом  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ , дюфренитом  $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{10}^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , фронделитом  $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$ , джанситом  $\text{CaFe}^{2+}\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , росшеритом  $\text{Ca}_2\text{Mn}_5^{2+}\text{Ve}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сабугалитом  $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , штрунцитом  $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , уиллиитом  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn})(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  (Kostov, Dencheva, 2017). Бразилианит также образуется в результате метасоматического замещения минералов ряда амблигонит – монтебразит в участках пегматитовых тел, которые пересекаются более

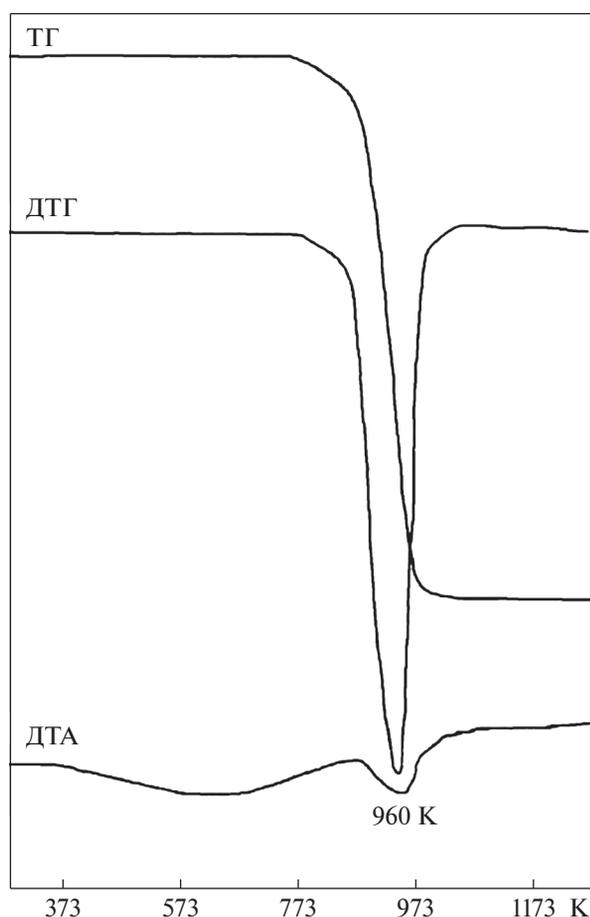


Рис. 1. Термограмма изученного бразилианита.

поздними гидротермальными жилами. Амблигонит  $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$  при температурах выше  $480^\circ\text{C}$  в результате  $\text{OH} \rightarrow \text{F}$  обмена замещается монтебразитом  $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$  (Baldwin et al., 2000). Натромонтебразит  $\text{NaAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$  образуется при температурах ниже  $450^\circ\text{C}$ , когда происходит выщелачивание лития с заменой его на Na. Бразилианит завершает этот процесс, замещая натромонтебразит в ассоциации с фторапатитом.

Бразилианит кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/b$ ,  $Z = 4$ ). Структура состоит из цепочек октаэдров  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  и  $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ , объединённых общими ребрами; цепи соединены через общие углы  $\text{PO}_4$  тетраэдры, образуя трехмерный каркас с атомами Na, находящимися в искаженных полостях, располагающихся вдоль оси  $[100]$  (Gatta et al., 2013).

Имеющаяся в литературе информация о бразилианите представлена результатами физико-химических исследований этого минерала из месторождений Бразилии и Намибии. Изучение структуры и определение параметров элементарной ячейки было проведено нейтронографиче-

ским (Gatta et al., 2013) и рентгенографическим (Gatehouse, Miskin, 1974; Čobic et al., 2011; Kostov, Dencheva, 2017) методами. КРС и ИК спектроскопические исследования были выполнены в работе (Frost, Xi, 2012). Результаты ЭПР-спектроскопического изучения представлены в (Hill, Lehmann, 1978; Requardt et al., 1982; Landrath, Lehmann, 1987; Dencheva, Kostov, 2016).

Определение термодинамических свойств бразилианита и других фосфатов способствует развитию термодинамического моделирования процессов позднепегматитовой фосфатной минерализации. Настоящая работа является продолжением цикла исследований термодинамических свойств природных водных и гидроксилсодержащих фосфатов различного состава: вивианита  $\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Ogorodova et al., 2017), псевдомалахита  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  (Огородова и др., 2018), анапайта  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Огородова и др., 2018), бобьерита  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и ковдорскита  $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Огородова и др., 2020).

Целью настоящей работы является определение термодинамических свойств одного из гидроксилсодержащих природных фосфатов – бразилианита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методы исследования и характеристика образца

Для исследований был выбран образец бразилианита № 84813 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (район Галилея, штат Минас-Жерайс, Бразилия). Образец представлен фрагментами прозрачных кристаллов светло-желтого цвета с зеленоватым оттенком размером до 8 мм в ассоциации с пластинчатыми выделениями мусковита и кварцем.

**Термическое поведение** минерала было изучено на дериватографе “Q-1500D” (Венгрия) от комнатной температуры до 1273 К, скорость нагрева составляла 20 К/мин, масса образца – 46.0 мг. На термогравиметрической кривой ТГ (рис. 1) в интервале 793–1063 К наблюдается потеря массы образца 10.3 мас. %, соответствующая его дегидроксилированию. На кривой ДТА этот процесс отражается эндотермическим пиком с максимумом при 960 К.

**Химический анализ** был выполнен на сканирующем электронном микроскопе с вольфрамовым термоэмиссионным катодом “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Япония), оборудованном энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB), при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока  $10.05 \pm 0.05$  нА. Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

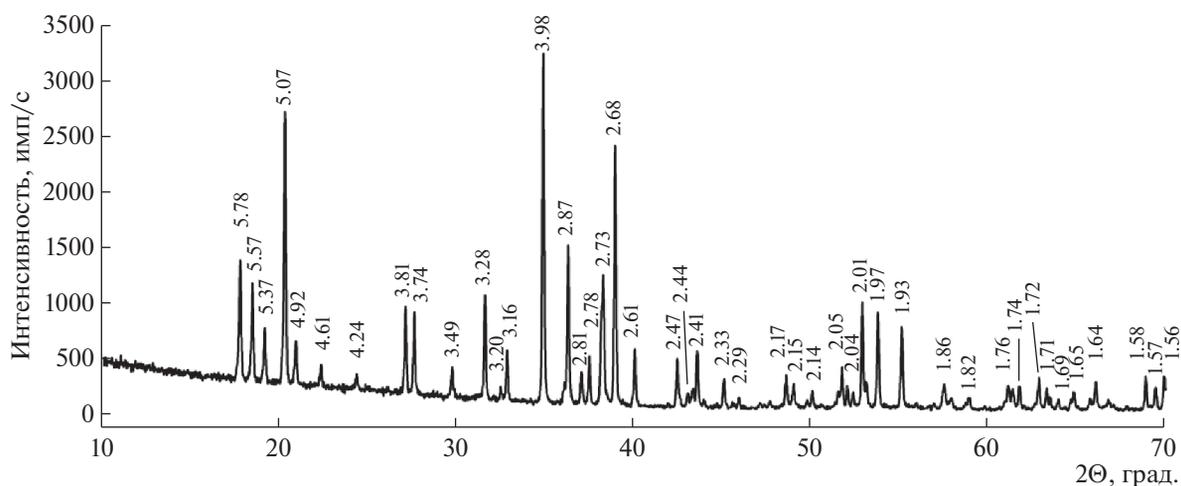


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма изученного бразилианита, межплоскостные расстояния указаны в Å.

По данным микронзондового и термогравиметрического анализов был получен следующий химический состав изученного минерала (мас. %):  $\text{Na}_2\text{O}$  7.84,  $\text{BaO}$  0.01,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  43.49,  $\text{P}_2\text{O}_5$  39.07,  $\text{H}_2\text{O}$  10.3. Рассчитанная на 10 зарядов химическая формула минерала  $\text{Na}_{0,91}\text{Al}_{3,03}(\text{PO}_4)_{1,98}(\text{OH})_{4,06}$  близка к идеальной  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ , на которую и были рассчитаны все полученные в настоящей работе термодинамические величины.

**Рентгенографическое изучение** было проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым  $\text{Ge(III)}$  монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ( $\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$ ). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного переключения областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата  $5^\circ$  по углу  $2\theta$  с шириной канала  $0.02^\circ$ .

Полученный спектр (рис. 2) соответствует спектру бразилианита из пегматитов Бразилии согласно базам данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-070-1004).

**ИК-спектроскопическое исследование** было выполнено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ , накопление сигнала осуществлялось в течение 20 сканов при разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$ . Был изучен образец, приготовленный в виде суспензии 4 мг порошка минерала в вазелиновом масле. Приготовленная суспензия наносилась на пластинку из бромида калия, которая также была использована и в качестве образца сравнения до нанесения на нее минеральной суспензии.

Спектр ИК-поглощения (рис. 3) согласуется со спектрами образцов бразилианита из рудника Коррежу-Фриу (Frost, Xi, 2012) и района Консейейру-Пена (Chukanov, 2014), расположенных в штате Минас-Жерайс (Бразилия).

**КР-спектроскопическое изучение** было проведено на рамановском микроскопе “EnSpectrR 532” (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась  $532 \text{ нм}$ , выходная мощность луча составляла 7–8 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение – около  $6 \text{ см}^{-1}$ , диаметр фокального пятна при увеличении 40х равнялся 20 мкм. Спектр был получен в диапазоне от 100 до  $4000 \text{ см}^{-1}$  на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 100 позициям.

Полученный спектр КРС (рис. 4) также согласуется со спектром образца из рудника Коррежу-Фриу, представленным в (Frost, Xi, 2012), и с данными электронной базы RRUFF (Data base of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals). Описание полученных спектров может быть выполнено с использованием результатов работ (Farmer, 1974; Накамото, 1991; Frost, Xi, 2012).

В высокочастотной спектральной области обоих спектров (рис. 3 и 4) зарегистрированы по три интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных групп, с максимумами поглощения в ИК-спектре при  $3476$ ,  $3420$  и  $3278 \text{ см}^{-1}$  и с максимумами интенсивностей рассеяния в спектре КР при  $3466$ ,  $3414$  и  $3250 \text{ см}^{-1}$ . Наличие трех компонентов с различными частотами указывает на существование в структуре минерала по крайней мере трех неэквивалентных структурных позиций гидроксильных групп, причем сдвиг максимумов полос поглощения и линейного рассеяния в низкочастотную область в соот-

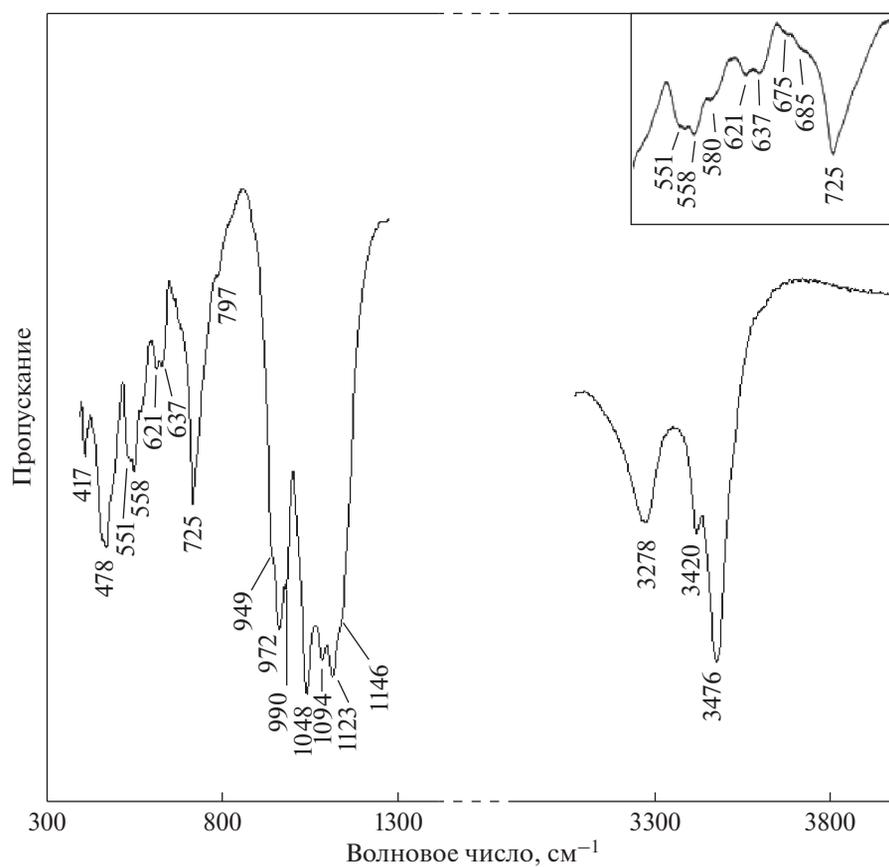


Рис. 3. Спектр ИК-поглощения изученного бразилиanita.

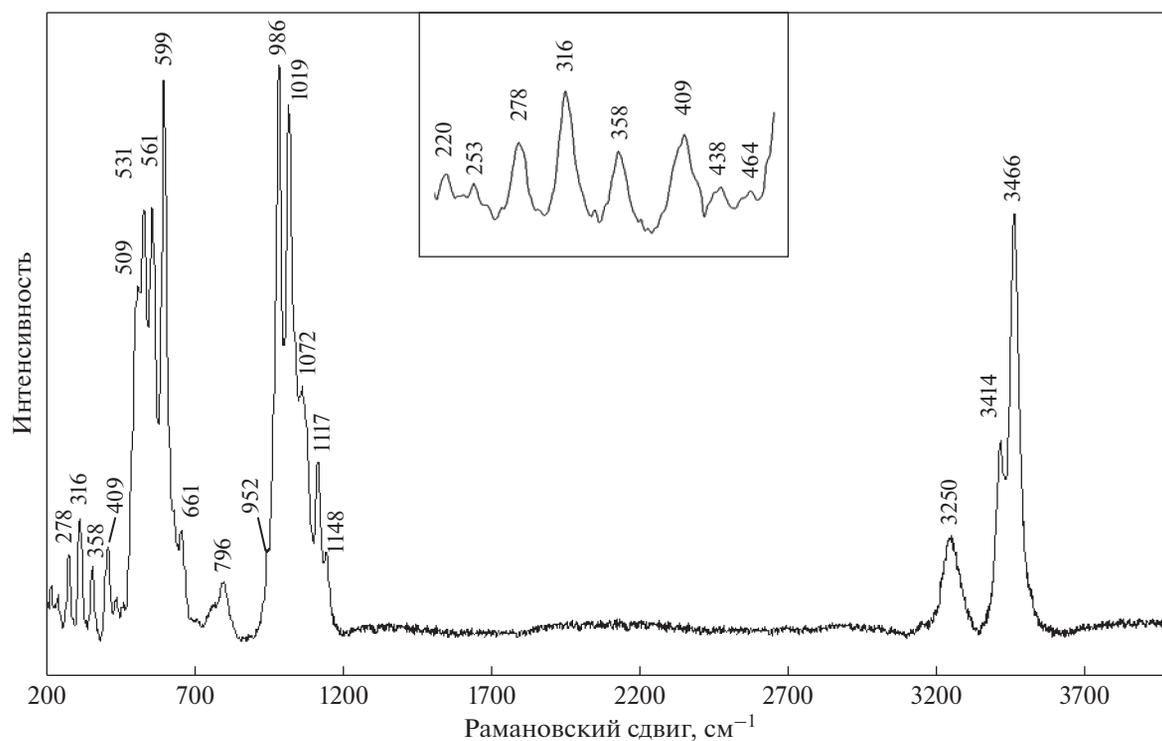


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния изученного бразилиanita.

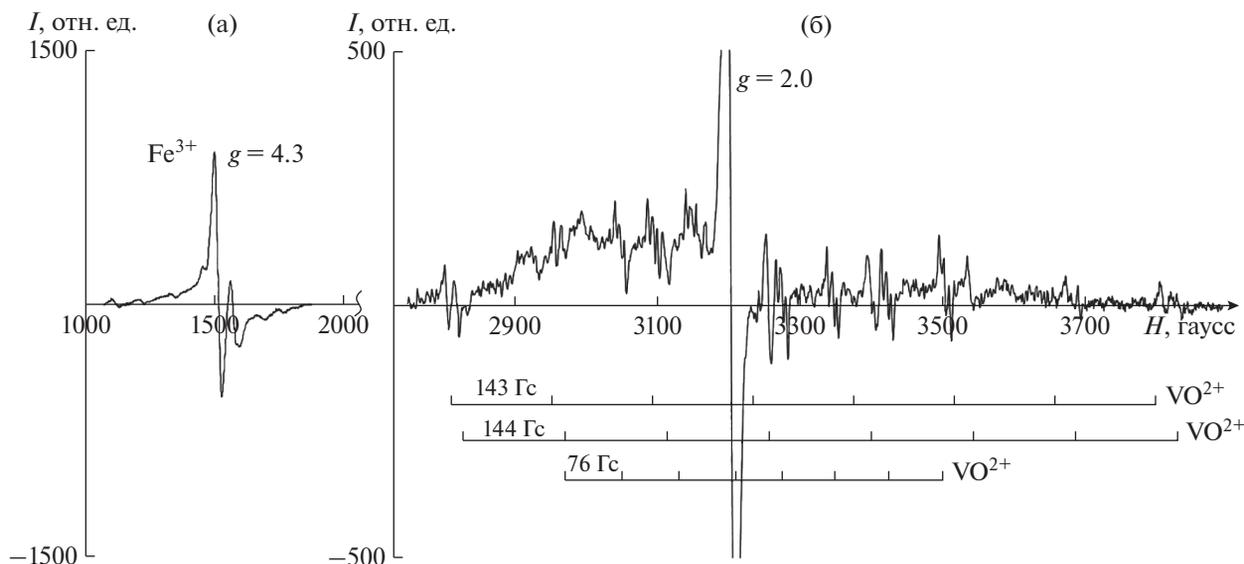


Рис. 5. Спектр ЭПР изученного бразилиanita; вектор напряженности магнитного поля ( $\vec{H}||b$ ).

ветствии с (Farmer, 1974) может указывать на присутствие аниона  $(\text{HOPo}_3)^{2-}$ .

Серия полос ИК поглощения с волновыми числами 1146 плечо, 1123, 1094, 1048  $\text{см}^{-1}$  и линий КР рассеяния частотами 1148 плечо, 1117, 1072 и 1019  $\text{см}^{-1}$  относятся асимметричным валентным колебаниям  $\nu_3$  аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Интенсивная линия КР рассеяния с частотой 986  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4) и полоса поглощения малой интенсивности с волновым числом 990 плечо  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектре (рис. 3) приписываются полностью симметричным валентным колебаниям  $\nu_1$  аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Плечо слабой интенсивности при 952  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4) и полосы поглощения при 972 и 949 плечо  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3) относятся к валентным колебаниям аниона  $(\text{HOPo}_3)^{2-}$  (Farmer, 1974).

Серия полос ИК (рис. 3 и врезка) поглощения с волновыми числами 797 плечо, 725, 685 плечо, 675 плечо, 637, 621, 580 плечо, 558 и 551  $\text{см}^{-1}$ , а также серия линий КР (рис. 4) рассеяния с частотами при 796, 661, 599, 561, 531 и 509 плечо  $\text{см}^{-1}$  приписываются деформационным колебаниям  $\nu_4$  тетраэдров  $(\text{PO}_4)^{3-}$  и деформационным колебаниям аниона  $(\text{HOPo}_3)^{2-}$ .

Полосы ИК поглощения (рис. 3) с волновыми числами 478 и 417  $\text{см}^{-1}$ , а также линии рассеяния (рис. 4, врезка) со слабой интенсивностью при 464, 438  $\text{см}^{-1}$  и линия при 409  $\text{см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $\nu_2$  тетраэдров  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Линии рассеяния (рис. 4, врезка) в спектральной области ниже 400  $\text{см}^{-1}$  приписываются к трансляционным колебаниям катионов и решеточным модам.

ЭПР спектроскопическое исследование бразилиanita было проведено на ЭПР спектрометре “Varian E-115” (США–Швейцария) в X-диапазоне ( $\sim 9.4$  ГГц) при амплитуде модуляции 0.1 мТл с частотой модуляции 100 кГц и мощностью СВЧ излучения 5 мВт на кристалле бразилиanita размерами  $8 \times 3 \times 2$  мм. Чувствительность метода позволяет обнаруживать свободные радикалы в количестве, начиная с  $10^{-10}$  моля (Блюменфельд и др., 1962; Кукаев и др., 2014).

Спектр ЭПР исследованного образца имеет сложную структуру, образованную наложением сигналов от нескольких различных ЭПР-центров. В области  $g \approx 4.3$  регистрируется сильно анизотропный сигнал (рис. 5а), обусловленный примесными катионами  $\text{Fe}^{3+}$  согласно (Requardt et al., 1982; Dencheva, Kostov, 2016). Эта примесь в значительной мере отвечает за зеленоватый оттенок изученного бразилиanita и является характерной для него. В области  $g \approx 2.0$  зафиксирован интенсивный сигнал (рис. 5б), за который, в соответствии с (Hill, Lehmann, 1978; Requardt et al., 1982; Landrath, Lehmann, 1987; Dencheva, Kostov, 2016) суммарно отвечают структурные дефекты полиэдров  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{P}^{5+}$ .

Наряду с сигналами от ЭПР центров, описанных ранее, в спектре исследованного образца (рис. 5б) был зарегистрирован слабый по интенсивности многокомпонентный сигнал, не зафиксированный в упомянутых выше ЭПР исследованиях. Этот спектр образован тремя частично перекрывающимися октетами линий с расщеплением до 144 Гц, что указывает на сильное сверхтонкое взаимодействие с ядром, обладающим магнитным моментом  $7/2$ . Линии октетов отчетливо рас-

щепляются на отдельные пики, являясь дублетами и триплетами; однако при каждой отдельной ориентировке кристалла во внешнем магнитном поле отчетливо разрешаются на отдельные пики лишь часть из них.

Принимая во внимание природное происхождение исследованного образца, распространенность в природе химических элементов, которые могут выступать в качестве незначительных примесей, а также значительный магнитный момент ядра, можно предположить, что полученный многокомпонентный ЭПР спектр (рис. 5б) принадлежит катиону  $^{51}\text{V}^{4+}$  с одним неспаренным электроном и спином равным  $s_i = 1/2$ , обеспечивающим парамагнитные свойства. Ванадий занимает 20 место по распространенности в Земной коре, изотоп  $^{51}\text{V}^{4+}$  стабилен, составляет 99.75% среди природных изотопов ванадия и имеет магнитный момент ядра  $s_j = 7/2$ .

Во внешнем магнитном поле энергетический уровень неспаренного электрона со спином  $s_i = 1/2$  расщепляется на два ( $m_i = 2s_i + 1$ ). За счет взаимодействия с магнитным моментом ядра каждый из этих уровней в свою очередь расщепляется еще на 8 подуровней ( $m_j = 2s_j + 1$ ). Поскольку правилами отбора разрешены только переходы, для которых  $\Delta m_i = \pm 1$  и  $\Delta m_j = 0$ , то в ЭПР спектре одиночного катиона  $^{51}\text{V}^{4+}$  может быть зарегистрирован сигнал, состоящий из восьми компонент. В свою очередь, наличие в спектре трех октетов линий указывает на занимаемые парамагнитным центром три неэквивалентные позиции, соответствующие трем позициям  $\text{Al}^{3+}$  в кристаллической структуре бразилианита. Компенсация заряда при вхождении  $^{51}\text{V}^{4+}$  в позицию  $\text{Al}^{3+}$ , вероятно, может достигаться редукцией одной из окружающих  $^{51}\text{V}^{4+}$  групп  $\text{OH}^-$  до  $\text{O}^{2-}$ . При этом теряющий  $\text{H}^+$  кислород может образовывать с ванадием двойную связь, формируя группу  $\text{VO}^{2+}$ . Такая связь укорачивает соответствующее расстояние  $\text{V}-\text{O}$ , дополнительно искажая несовершенный координационный октаэдр, причем существуют несколько вариантов такого искажения – по числу атомов кислорода, способных потерять  $\text{H}^+$  и образовывать двойную связь. Таким образом, возникают различные варианты размещения ванадия в виде группы  $\text{VO}^{2+}$  для каждого полиэдра  $\text{Al}^{3+}$  в кристаллической структуре, что также может приводить к дополнительному расщеплению пиков ЭПР спектра на две или три компоненты.

С другой стороны, можно было бы предположить, что расщепление составляющих октетов сигналов объясняется суперсверхтонким взаимодействием  $\text{VO}^{2+}$  с оставшимися в составе координационного полиэдра протонами, однако практически аналогичные триплетные структуры в спектре ванадиевого парамагнитного центра опи-

саны в (Гейфман и др., 1998) в кристаллической структуре  $\alpha\text{-RbTiOPO}_4$ , при очевидном отсутствии в ней групп  $\text{OH}^-$ . Следует отметить, что описания катиона  $\text{VO}^{2+}$  в качестве парамагнитного центра в бразилианите пока не встречено, однако упоминание о его возможном существовании в структуре есть в работе (Dencheva, Kostov, 2016).

Сделанное предположение о присутствии примеси  $^{51}\text{V}^{4+}$  и возможности образования комплекса  $\text{VO}^{2+}$  в составе исследованного бразилианита позволяет объяснить сложную структуру полученного ЭПР спектра. Однако получить подтверждение наличия примеси ванадия в исследованном образце другими методами не удалось, вероятно, потому, что его концентрация ниже порогов чувствительности методов, примененных в данной работе.

#### *Термохимическое исследование*

На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “Setaram” (Франция) было проведено определение энтальпии образования бразилианита методом калориметрии растворения в расплаве – растворителе состава  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . Растворение осуществлялось на воздухе методом “сброса”: фрагменты образца бразилианита массой 3–9 ( $\pm 2 \times 10^{-3}$ ) мг сбрасывали от комнатной температуры в калориметр с расплавом, находящимся при  $T = 973 \text{ K}$ ; измеренный при этом тепловой эффект включал приращение энтальпии образца [ $H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$ ] и энтальпию его растворения  $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$ . При использовании 30 г растворителя и проведении 6–8 экспериментов в одной порции расплава соотношение растворенное вещество – растворитель можно было отнести к бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Калибровку микрокалориметра проводили методом “сброса” эталонного вещества – платины в расплав в условиях экспериментов по растворению, при этом измерялось только приращение энтальпии  $\text{Pt}[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ , референсные значения для которого заимствовались из (Robie, Hemingway, 1995).

Среднее значение величины [ $H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$ ] из 7 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве, составило  $1178.9 \pm 10.4 \text{ Дж/г} = 426.7 \pm 3.8 \text{ кДж/моль}$  ( $M = 361.91 \text{ г/моль}$ ), погрешности определены с вероятностью 95%.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРАЗИЛИАНИТА $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$

Энтальпия образования из элементов была рассчитана с использованием полученных калориметрических данных и термохимического цикла,

**Таблица 1.** Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования бразилианита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$
Na <sub>2</sub> O(к.)	$-111.8 \pm 0.8^b$	$414.8 \pm 0.3$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	$107.38 \pm 0.59^b$	$1675.7 \pm 1.3$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к.)	$-326.5 \pm 1.2^r$	$1504.9 \pm 0.5$
Al(OH) <sub>3</sub> (гиббсит)	$172.6 \pm 1.9^d$	$1293.1 \pm 1.2$

Примечания. <sup>a</sup> Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

<sup>b</sup> По данным (Kiseleva et al., 2001).

<sup>B</sup> Рассчитано с использованием справочных данных по  $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15)]$  (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению  $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$  (Ogorodova et al., 2003).

<sup>r</sup> По данным (Ushakov et al., 2001).

<sup>d</sup> По данным (Огородова и др., 2011).

**Таблица 2.** Термодинамические свойства бразилианита NaAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>, полученные в настоящей работе

$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$S^0(298.15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль K)}$	$-\Delta_f S^0(298.15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль K)}$	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$
$5322.3 \pm 5.1^a$	$303.8 \pm 0.9^b$	$1407.1 \pm 1.1^B$	$4902.8 \pm 5.1^r$

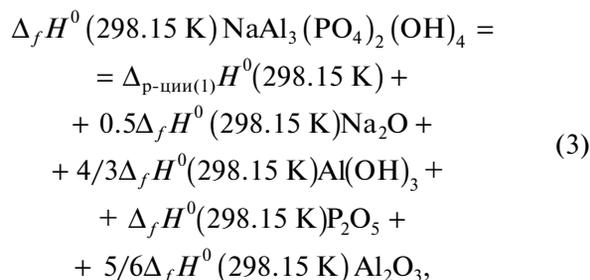
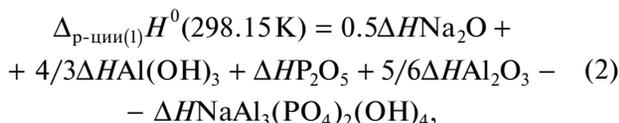
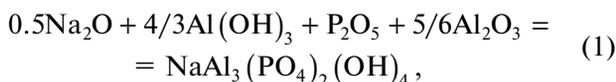
Примечания. <sup>a</sup> Определено методом расплавной калориметрии растворения.

<sup>b</sup> Оценено по аддитивной схеме.

<sup>B</sup> Рассчитано с использованием данных по  $S^0(298.15 \text{ K})$  элементов, входящих в состав бразилианита (Robie, Hemingway, 1995).

<sup>r</sup> Рассчитано по формуле  $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0$ .

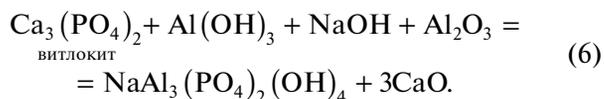
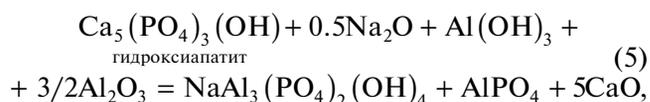
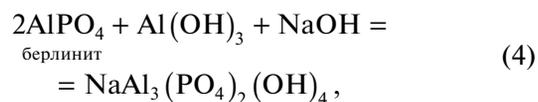
включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, по реакции (1) и уравнениям (2) и (3).



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 бразилианита, оксидов натрия, фосфора, алюминия и гидроксида алюминия (табл. 1);  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  – значения энтальпий образования из элементов оксидов и гидроксида алюминия (табл. 1). Полученное значение энтальпии образо-

вания бразилианита из элементов  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  приведено в табл. 2.

**Энергия Гиббса образования из элементов.** Необходимое для расчета энергии Гиббса значение абсолютной энтропии бразилианита было рассчитано по аддитивной схеме по реакциям (4), (5) и (6) с использованием справочных данных по  $S^0(298.15 \text{ K})$  для компонентов этих реакций из (Robie, Hemingway, 1995).



Значение  $S^0(298.15 \text{ K})$  бразилианита (табл. 2) было рассчитано как среднее из полученных по уравнениям (4), (5) и (6) величин:  $314.4 \pm 0.8$ ,  $291.5 \pm 2.1$  и  $305.4 \pm 1.7$  Дж/(моль K) соответственно. Значение  $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$  бразилианита (табл. 2) было рассчитано с использованием данных по  $S^0(298.15 \text{ K})$  для элементов, входящих в состав минерала (Ro-

bie, Hemingway, 1995). Значение  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$  бразилианита, вычисленное с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии его образования, приведено в табл. 2.

Полученные впервые значения фундаментальных термодинамических констант бразилианита могут быть включены в базу термодинамических данных по минералам для построения моделей природного минералообразования, а также могут быть использованы при создании технологических схем получения синтетических аналогов.

Порошковый дифрактометр, сканирующий электронный микроскоп, инфракрасный Фурье-спектрометр, рамановский микроскоп, дериватограф, спектрометр ЭПР и микрокалориметр Тиана–Кальве установлены на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. (1962) *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии*. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 240 с.
- Гейфман И.Н., Головина И.С., Нагорный П.Г. (1998) ЭПР  $V^{4+}$  в монокристаллах  $\alpha\text{-RbTiOPO}_4$ . *ФТТ*. 40(3), 534–536.
- Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю., Тишкина А.О. (2014) *Спектрометрия электронного парамагнитного резонанса*. М.: Изд-во МФТИ, 38 с.
- Накамото К. (1991) *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 504 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *ЖФХ*. (9), 1609–1611.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Mel'chakova L.V., Vigasina M.F., Spiridonov E.M. (2011) Calorimetric determination of the enthalpy of formation for pyrophyllite. *Russ. J. Phys. Chem. A*. **85**, 1492–1494.
- Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Гриценко Ю.Д., Ксенофонов Д.А. (2018а) Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди-псевдомалахита. *Геохимия*. (5), 485–489.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Ksenofontov D.A. (2018a) Calorimetric study of natural basic copper phosphate-pseudomalachite. *Geochem. Int.* **56**(5), 484–487.
- Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Ксенофонов Д.А., Брызгалов И.А. (2018б) Калориметрическое изучение природного анапайта. *Геохимия*. (4), 402–406.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Ksenofontov D.A., Bryzgalov I.A. (2018б) Calorimetric study of natural anaapaite. *Geochem. Int.* **56**(4), 397–401.
- Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Косова Д.А., Мельчакова Л.В., Фомина А.Д. (2020) Природные водные ортофосфаты магния – боберит и ковордскит: 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., Melchakova L.V., Fomina A.D. (2020) Natural aqueous magnesium orthophosphates – bobberite and kowordskite: IR- and Raman-spectroscopic, thermal and thermochemical studies. *Geochem. Int.* **58**(2), 189–199.
- Baldwin J.R., Hill P.G., von Knorring O., Oliver G.J.H. (2000) Exotic aluminium phosphates, natromontebrazite, brazilianite, goyazite, gorceixite and crandallite from rare-element pegmatites in Namibia. *Mineral. Magaz.* **64**(6), 1147–1164.
- Čobić A., Zebec V., Scholz R., Bermanec V., Barreto S.B. (2011) Crystal morphology and xrd peculiarities of brazilianite from different localities. *Nat. Croatica*. **20**(1), 1–18.
- Chukanov N.V. (2014) *Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library*. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1726 p.
- Dencheva S., Kostov R. (2016) New data on brazilianite from Minas Gerais, Brazil. Bulgarian Geological Society, National Conference with international participation “GEOSCIENCES 2016”, 19–20.
- Farmer V.C. (1974) The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society 41 Queens Gate, London SW7 5HR, 538 p.
- Frost R.L., Xi Y. (2012) Molecular structure of the phosphate mineral brazilianite  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  – A semi precious jewel. *J. Mol. Struct.* **1010**, 179–183.
- Gatta G.D., Vignola P., Meven M., Rinaldi R. (2013) Neutron diffraction in gemology: Single-crystal diffraction-study of brazilianite,  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . *Am. Mineral.* **98**(8–9), 1624–1630.
- Gatehouse B.M., Miskin B.K. (1974) The crystal structure of brazilianite,  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . *Acta Crystallogr.* **30**, 1311–1317.
- Hill F., Lehmann G. (1978) Atomic hydrogen in the mineral brazilianite  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . *Z. Naturforsch.* **33a**, 1484–1486.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448–455.
- Kostov R.I., Dencheva S. (2017) New data on the crystal morphology of brazilianite (Galiléia, Minas Gerais, Brazil). *Bulgar. Chem. Comm.* **49**(A), 53–58.
- Landrath K.D., Lehmann G. (1987) The structures of two hole centers in the mineral brazilianite  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . *Z. Naturforsch.* **37a**, 280–286.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta*. **403**, 251–256.
- Ogorodova L., Vigasina M., Mel'chakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. (2017) Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphatite: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* **110**, 193–200.
- Requardt A., Hill F., Lehmann G. (1982) A firmly localized hole center in the mineral brazilianite  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . *Z. Naturforsch.* **42a**, 572–576.
- 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. *US Geol. Surv. Bull.* 2131.
- Ushakov S.V., Helean K.V., Navronsky A., Boatner L.A. (2001) Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **16**(9), 2623–2633.