



Изучение политипов варисцита из проявления Сары-Сай, Улытауская область, Казахстан

Гриценко Ю.Д.^{1,2}, Огородова Л.П.¹, Вяткин С.В.¹, Вигасина М.Ф.¹,
 Плечов П.Ю.², Калинюк Д.А.^{3,4}, Ксенофонтов Д.А.¹, Мельчакова Л.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет; ugritsenko@rambler.ru

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва

³Совместный университет МГУ-ППИ, г. Шэньчжэнь, провинция Гуандун, КНР

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Проведено физико-химическое исследование политипов варисцита $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из проявления Сары-Сай (Улытауская обл., Казахстан) методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового микроанализа, ИК-, КР-, ЭПР-спектроскопии и термогравиметрии. Определены параметры ромбической элементарной ячейки: для политипа варисцит-1O Lucin-type: $a = 9.8218(17) \text{ \AA}$, $b = 8.5612(10) \text{ \AA}$, $c = 9.6278(18) \text{ \AA}$ и политипа варисцит-2O Messbach-type: $a = 9.8971(18) \text{ \AA}$, $b = 9.664(3) \text{ \AA}$, $c = 17.184(4) \text{ \AA}$. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Кальве определена энтальпия образования из элементов варисцита-2O ($-2361.0 \pm 4.2 \text{ кДж/моль}$). Оценено значение его стандартной энтропии и рассчитана величина энергии Гиббса образования ($169.5 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ и $-2129.4 \pm 4.2 \text{ кДж/моль}$ соответственно).

Ключевые слова: варисцит-2O Messbach-type, варисцит-1O Lucin-type, политипы, проявление Сары-Сай, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, термогравиметрия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, энтропия, энергия Гиббса.

Введение

В природе водный ортофосфат алюминия встречается в виде двух полиморфных модификаций: моноклинной с пространственной группой $P2_1/c$ – метаварисцит, и ромбической с пространственной группой $Pbca$ – варисцит [Knier et al., 1977]. К группе варисцита относят фосфаты и арсенаты с общей формулой $\text{AXO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $A = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}$, а $X = \text{P}^{5+}$ или As^{5+} [Frost et al., 2004]. Присутствующие в варисците в незначительных количествах примеси Cr^{3+} и V^{4+} [Calas et al., 2005] обуславливают его светло-зеленую, ярко-зеленую и сине-зеленую окраску, что позволяет использовать его для ювелирных поделок в качестве имитации бирюзы.

Рентгенографическое изучение структуры и

определение параметров элементарной ячейки варисцита проведено авторами работ [Salvador, Fayos, 1972; Knier et al., 1977; Onac et al., 2004; Calas et al., 2005; Сергеева, 2016; Ardit et al., 2022]. Кристаллическая структура варисцита представляет собой трехмерный каркас, состоящий из слегка деформированных $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдров, связанных вершинами через мостиковые кислороды с четырьмя соседними PO_4 -тетраэдрами и двумя молекулами воды, при этом октаэдры и тетраэдры чередуются. Молекулы воды занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции $W1$ и $W2$. У молекулы H_2O в позиции $W1$ оба атома водорода образуют водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ длиной от 2.55 до 2.70 \AA , в то время как

у молекулы в позиции W2 водородную связь образует только один атом водорода, а другой остается свободным [Salvador, Fayos, 1972]. Однако в более позднем исследовании [Kniep et al., 1977] также было показано, что позиции W1 и W2 различны, но атомы водорода попарно связаны с атомами кислорода с длинами связей от 0.80 до 0.89 Å. Различное соотношение присутствующей в кристаллической структуре воды в позициях W1 и W2, а также изменения в позиционной симметрии PO₄-тетраэдров позволили авторам [Salvador, Fayos, 1972] выделить две полиморфные модификации варисцита с близкой кристаллической структурой: варисцит Lucin-type и варисцит Messbach-type, получившие свои названия по местностям, где они впервые были обнаружены (окрестности городка Люсин, штат Юта, США, и карьер Мессбах, Саксония, Германия, соответственно). Позднее в работе [Ardit et al., 2022] было показано, что эти фазы нужно рассматривать в соответствии с современной номенклатурой как полилиты: Lucin-type как варисцит-1O, а Messbach-type как варисцит-2O. Отличие структур этих полилитов, как отмечалось авторами [Salvador, Fayos, 1972], состоит в изменении параметра элементарной ячейки по оси c: у варисцита-2O он почти вдвое больше (в ~1.8 раза), чем у варисцита-1O. Соотношение заселенностей позиций воды W1 и W2 в случае варисцита-1O составляет 1:1, в то время как для варисцита-2O это соотношение равно 3:1; авторы этой работы отмечают также различие в симметрии фосфат-анионов в структурах полилитов. По данным этой же работы варисцит-1O встречается в природе в виде видимых глазом кристаллов, а варисцит-2O – только в виде скрытокристаллических агрегатов.

Варисцит образуется в низкотемпературных условиях как вторичный минерал в богатых глиноземом породах, таких как сланцы, измененные туфы или бокситы, в ассоциации с другими водосодержащими минералами [Drüppel et al., 2007; Литвиненко и др., 2013; Сергеева, 2016]. Варисцит обычно встречается в виде конкреций или корок в трещинах или полостях, где образуется при воздействии на породы растворов, богатых фосфатом.

Физико-химическому исследованию варисцита посвящено достаточно большое количество работ. Результаты исследования методом ЭПР-спектроскопии представлены в [Calas et al., 2005], спектры комбинационного рассеяния приведены в работах [Frost et al., 2004; Onac et al., 2004; Литвиненко и др., 2013; Fritsch et al., 2017; Klopogge et al., 2017; Melgarejo et al., 2019; Chukanov, Viggasina, 2020], а также представлены в электронной базе данных RRUFF (rruff.net. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals). Спек-

тры инфракрасного поглощения описаны в работах [Salvador et al., 1972; Frost et al., 2004; Onac et al., 2004; Jastrzębski et al., 2011; Chukanov, 2014; Сергеева, 2016; Fritsch et al., 2017]. Термическое поведение варисцита изучено в работах [Manly, 1950; Иванова и др., 1974; Boonchom, Danvirutai, 2009; Ardit et al., 2022]. В статье [Drüppel et al., 2007] приведены результаты изучения P-T-условий равновесий в системе Al₂O₃-P₂O₅-H₂O и получены поля устойчивости варисцита и других фаз системы. Информация о термодинамических свойствах варисцита исчерпывается сведениями из справочника [Наумов и др., 1971], в котором приведено значение энергии Гиббса образования, рассчитанное из данных по растворимости варисцита, а также оценочными данными для этой величины [Vieillard et al., 1979].

Следует заметить, что только в работе [Chukanov, Viggasina, 2020] указано, что ИК-спектр получен для 2O-политипа, в большинстве других работ изучался варисцит-1O либо политип исследованного образца не указывался.

Природные образцы моноклинной модификации (метаварисцита) изучены значительно слабее: методом порошковой рентгенографии [Kniep, Mootz, 1973; Сергеева, 2016; Ardit et al., 2022], методами ИК- и КР-спектроскопии [Salvador et al., 1972; Frost et al., 2004; Сергеева, 2016; Fritsch et al., 2017] и термического анализа [Prado-Herrero et al., 2010].

Целью настоящего исследования явилось комплексное физико-химическое изучение полилитов варисцита из проявления Сары-Сай в Улытауской области (Казахстан) и определение термодинамических свойств варисцита.

Геологическое строение проявления и описание образцов

Нами изучены образцы варисцита, отобранные одним из авторов (П.Ю. Плечовым) в 2024 г. на проявлении Сары-Сай в междуречье рек Сарысай и Байконур, в 9.5 км к СЗ от поселка Пионер (Улытауская обл., Центральный Казахстан), записанные в научно-исследовательский фонд Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН под номерами FN1167 и FN1168 и аналогичные образцам из основного фонда Музея FMM_1_98821 и FMM_1_98818 соответственно.

В междуречье Сарысай и Байконура установлены выходы пород вулканогенной жалтауской свиты нижнего кембрия. Нижняя часть разреза представлена 150-метровой пачкой мелкозернистых светло-зеленых, белых и розоватых туфов, кварцевых порфиров и туфопесчаников, содержащих мелкие гальки кварца [Попова, 1964]. В кварцево-серицитовом цементе туфопесчаников встречаются отдельные гнезда варисцита. Туфо-

песчаники вверх по разрезу сменяются пачкой кремнисто-глинистых сланцев, в которых залегают три пласта оолитовых алюмофосфатов, сложенных преимущественно агрегатами варисцита и в меньшей степени вавеллита, мощностью до 0.5–0.7 м и протяженностью до 1.5 км. Под нижним богатым фосфатами пластом местами залегают лепешкообразные плоские конкреции, состоящие из туфопесчаников, покрытых корочкой алюмофосфатов (по данным полевых наблюдений П.Ю. Плечева). В новых разведочных канавах на проявлении были отобраны образцы, содержащие агрегаты сросшихся округлых желваков, сложенных фарфоровидными агрегатами варисцита (образец № FN1168).

В этих же канавах встречаются прожилки с радиально-лучистым фторвавеллитом [Гриценко и др., 2026]. В 200–300 м к северу, выше по склону появляются коренные обнажения с маломощными кварцевыми жилами, содержащими варисцит. В пустотах этих жил найдены сферолиты прозрачного светло-зеленого варисцита диаметром до 1 см (образец № FN1167).

Образец № FN1167 представлен прожилками мощностью до 0.5 см, сложенными разноориентированными и радиально-лучистыми агрегатами клиновидных кристаллов варисцита яблочно-зеленого цвета в полупрозрачном белом кварце (рис. 1а). Между зернами кварца и варисцита в большинстве случаев отмечаются индукционные поверхности совместного роста. Прожилки содержат отдельные мелкие гнезда размером до 3 мм, выполненные щетками клиновидных кристаллов варисцита размером 1–3 мм по удлинению. В полостях кварцевой жилы кристаллы варисцита идиоморфны, образованы гранями {001}, {111}, {201}. Образец № FN1168 представлен плотными

скрытокристаллическими желваками и прожилками варисцита размером до 0.5 см в опаловидном агрегате каолинита и смектитов. Варисцит бледно-зеленого цвета с матовым блеском и раковистым изломом (рис. 1б).

В образце № FN1167 варисцит образует гипидиоморфные кристаллы удлиненной клиновидной формы с отношением ширины к длине примерно 1:3, образующие преимущественно радиально-лучистые агрегаты, при этом размер сферолитов достигает 3 мм в поперечнике (рис. 2а,б). Мелкокристаллический варисцит в образце № FN1168 образует разноориентированный или субпараллельный агрегат лейстовидных ксеноморфных кристаллов размером от первых мкм до 50 мкм с соотношением ширины к длине от 1:1 до 1:3 (рис. 2в,г).

Методы исследования

Образцы варисцита были изучены методами порошковой рентгенографии, ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии, электронно-зондового и термогравиметрического анализов и микрокалориметрии Кальве.

Рентгенографическое изучение выполнено на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым Ge(III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое CuK_α -излучение ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° .

ИК-спектроскопическое исследование проведено на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Россия) в интервале волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с точностью определения волновых чисел $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.



Рис. 1. Изученные образцы варисцита: а – прожилки ярко-зеленого варисцита в белом полупрозрачном кварце, ширина поля зрения 4 см, обр. № FN1167, фото С.В. Вяткина; б – скрытокристаллический агрегат варисцита бледно-зеленого цвета в фарфоровидном агрегате каолинита и смектитов, ширина поля зрения 6 см, обр. № FN1168, фото М.Б. Лейбова.

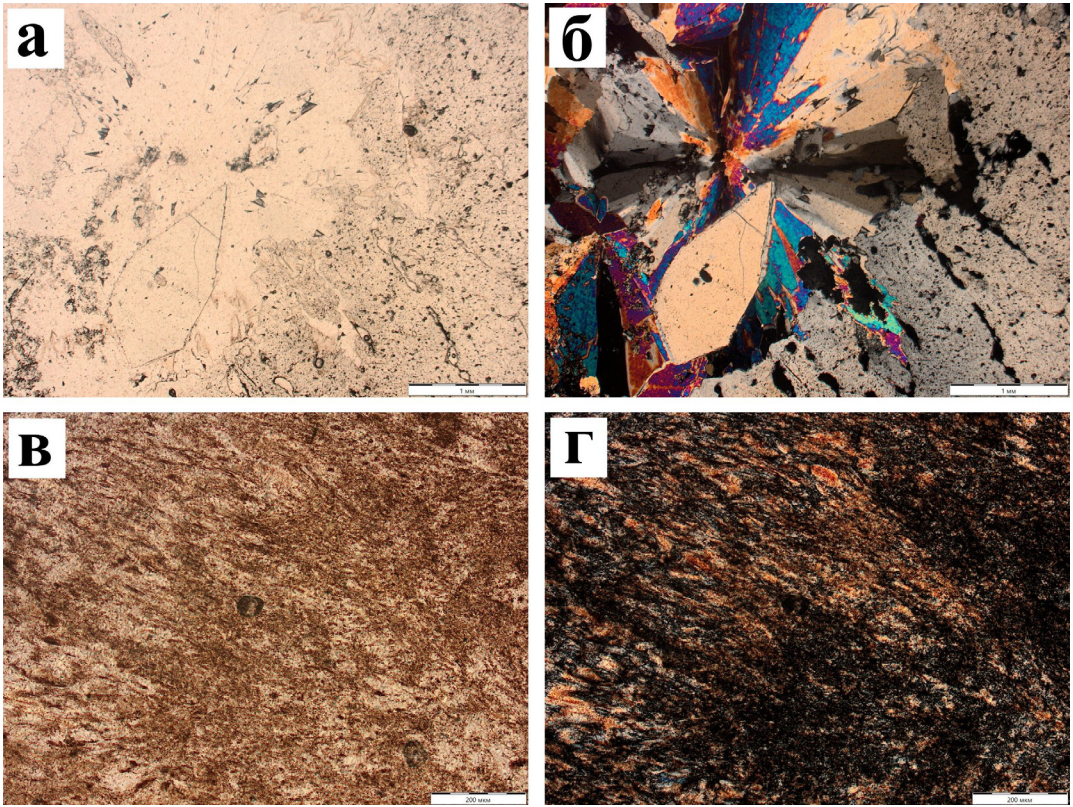


Рис. 2. Агрегаты варисцита: а, б – радиально-лучистый агрегат клиновидных кристаллов варисцита в кварце, образец № FN1167; в, г – субпараллельный мелкокристаллический агрегат варисцита, образец № FN1168; а, в – снимок при одном николе, б, г – снимок в скрещенных николях.

спектр был получен при накоплении по 20 сканированиям в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе в образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, нанесенной на пластинку КВг.

КР-спектроскопическое исследование выполнено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Россия). Длина волны лазерного излучения 532 нм, мощность луча на выходе из лазерного источника ~ 17 мВт, голографическая дифракционная решетка имела 1800 штр./мм со спектральным разрешением ~ 6 см⁻¹, диаметр лазерного пятна на поверхности неориентированного монокристаллического образца 15 мкм при 40-кратном увеличении. Спектр регистрировался в интервале 100–4000 см⁻¹ в режиме накопления сигнала в течение 3 с и усреднения по 100 экспозициям.

Спектры ЭПР получены на спектрометрах CMS-8400 (АДАНИ, Беларусь) для образца варисцита-20 и Varian-E115 (США) с использованием гониометрической приставки для образца варисцита-10. Измерения производились в X-диапазоне (~ 9.4 ГГц) при амплитуде модуляции 0.1 мТл,

частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ-излучения от 5 до 35 мВт.

Поведение варисцита при нагревании в интервале температур 25–1100 °С изучено на термоанализаторе Mettler Toledo TGA 2 (Швейцария). Калибровка измерительной системы проведена по стандартной методике ASTM E 1582 с использованием эталонных ферромагнитных материалов с известными температурами фазового перехода (точки Кюри). Корректность работы прибора подтверждена изучением стандартного образца – карбоната кальция CaCO₃. Среднее из трех экспериментов значение потери массы составило 43.98 ± 0.3 мас.% (теор. 43.97 мас.%). Все эксперименты проводили в потоке (20 мл/мин) осушенного воздуха. Печь прибора нагревали по заданной температурной программе с включением изотермических сегментов. Эксперименты проводили в корундовых тиглях на образце массой 22.48 мг без предварительного измельчения, взвешенных на электронных аналитических весах AND VM-252G с точностью ± 0.01 мг.

Электронно-зондовый анализ минерала вы-

полнен с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol IT-500 (JEOL Ltd., Япония) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 10.05 ± 0.05 нА. В качестве стандартов использовались AlPO_4 (PK_α), Al_2O_3 (AK_α), диоксид Ni (SiK_α), Fe (FeK_α), SrTiO_3 (SrK_α), волластонит (CaK_α), FeS_2 (SK_α), V_2O_5 (VK_α), Cr_2O_3 (CrK_α).

Термохимическое исследование проведено на микрокалориметре Тиана–Кальве Setaram (Франция). Энтальпия образования изученного минерала определена методом высокотемпературной калориметрии растворения при $T = 973$ К в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ на основании термохимического цикла, включающего растворение изучаемого минерала и составляющих его компонентов. Измеряемая при проведении экспериментов по растворению методом сброса величина теплового эффекта ΔH состоит из приращения энтальпии при нагревании вещества от комнатной температуры до температуры $T = 973$ К [$(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}))$] и энтальпии его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$ при этой температуре. Калибровку микрокалориметра проводили также методом сброса эталонного вещества – платины – в расплав в условиях экспериментов по растворению, при этом измерялось только приращение энтальпии платины [$(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}))$], необходимые справочные данные заимствовались из [Robie, Hemingway, 1995].

Термоанализатор Mettler Toledo TGA 2 (Швейцария) находится в Совместном университете МГУ–ППИ (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова – Пекинский политехнический институт) в г. Шеньчжень, КНР. Остальное использованное оборудование установлено на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Результаты и их обсуждение

Порошковые дифрактограммы изученных образцов соответствуют ромбическим политипам варисцита: образец № FN1167 – варисциту-1O, образец № FN1168 – варисциту-2O согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточки № 01-070-0310 и № 00-025-0018 соответственно). В табл. 1 приведены рассчитанные параметры ромбических элементарных ячеек (пр.гр. $Pcab$) изученных в настоящей работе образцов политипов варисцита в сравнении с данными, приведенными в ICDD. Значения параметров ячейки образца варисцита № FN1168 согласуются в пределах погрешности с данными для варисцита-2O из окрестностей поселка Паласуэло де ла Куэвас (Palazuelo de las Cuevas), про-

винция Замора, Испания [Salvador, Fayos, 1972], а значения параметров ячейки варисцита № FN1167 – с данными для варисцита-1O из округа Монтомери, Арканзас, США [Knier et al., 1977].

ИК-спектры поглощения изученных образцов варисцита представлены на рис. 3. Форма контуров спектров показывает различную степень расщепления полос, которая отражает степень кристалличности образцов. Образец политипа 2O – скрытокристаллический непрозрачный агрегат бледно-зеленого цвета (рис. 3а). Спектр с лучшей разрешенностью (рис. 3б) принадлежит политипу 1O, прозрачному призматическому кристаллу размером около 1.5 мм.

Спектр варисцита-2O (рис. 3а) в структурной области спектра согласуется со спектром такого же политипа (Messbach-type, параметры элементарной ячейки $a = 9.90$, $b = 9.65$, $c = 17.18$ Å) из провинции Замора (Испания) [Salvador, Fayos, 1972] и со спектром образца варисцита из района Антофагаста (Чили), [Chukanov, Viganina, 2020; спектр № P657].

Спектр варисцита-1O (рис. 3б) в целом согласуется со спектром такого же политипа (Lucin-type, параметры элементарной ячейки $a = 9.83$, $b = 9.63$, $c = 8.55$ Å) из провинции Замора (Испания) [Salvador, Fayos, 1972].

В высокочастотной спектральной области, соответствующей проявлению валентных колебаний OH-групп молекул H_2O , в спектрах обоих исследованных нами образцов зарегистрированы многокомпонентная интенсивная широкая полоса поглощения с максимумами при 3340, 3200 и 3080 cm^{-1} и интенсивная узкая полоса при 3581 cm^{-1} в спектре варисцита-2O (рис. 3а), а также широкая полоса с максимумом при 3086 cm^{-1} и плечом при 3359 cm^{-1} и интенсивная узкая полоса при 3581 cm^{-1} в спектре варисцита-1O (рис. 3б). Присутствие в исследованных образцах воды в молекулярной форме подтверждается наличием двухкомпонентной полосы поглощения, соответствующей деформационным колебаниям молекул воды, с максимумами при 1667 и 1635 cm^{-1} в спектре варисцита-2O и двухкомпонентной полосы с максимумами при 1572 и 1622 cm^{-1} в спектре варисцита-1O. Наличие двух компонент указывает на присутствие в минерале молекул H_2O , занимающих два различных кристаллографических положения и образующих водородные связи разной силы, что также отмечено в работах [Salvador, Fayos, 1972; Knier et al., 1977]. Узкая полоса поглощения с максимумом при 3581 cm^{-1} в обоих спектрах указывает на значительно меньшую степень свободы молекул H_2O в данной кристаллографической позиции по сравнению с позицией, которой приписывается соседняя низкочастотная широкая полоса. Относительные интенсивности

Таблица 1. Данные порошковой дифрактометрии варисцита

Варисцит-2O						Варисцит-1O					
изученный образец № FN1168			(Salvador, Fayos, 1972)			изученный образец № FN1167			(Kniep et al., 1977)		
$a = 9.8971(18) \text{ \AA}$ $b = 9.664(3) \text{ \AA}$ $c = 17.184(4) \text{ \AA}$			$a = 9.900$ $b = 9.660 \text{ \AA}$ $c = 17.180 \text{ \AA}$			$a = 9.8218(17) \text{ \AA}$ $b = 8.5612(10) \text{ \AA}$ $c = 9.6278(18) \text{ \AA}$			$a = 9.822 \text{ \AA}$ $b = 8.561 \text{ \AA}$ $c = 9.630 \text{ \AA}$		
$2\Theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	Int.	$d, \text{ \AA}$	Int.	hkl	$2\Theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	Int.	$d, \text{ \AA}$	Int.	hkl
13.811	6.41	2.0	6.41	0.8	0 1 2						
			6.32	0.3	1 1 1						
16.460	5.38	6.6	5.39	6.0	1 1 2	16.490	5.37	7.8	5.36	10.0	1 1 1
						18.060	4.91	0.8	4.91	0.8	2 0 0
18.365	4.83	5.2	4.83	4.5	0 2 0	18.380	4.82	4.4	4.82	3.2	0 0 2
18.646	4.76	1.3	4.75	0.5	2 0 1						
20.132	4.41	4.8	4.41	4.5	1 1 3	20.790	4.27	8.3	4.26	9.0	2 1 0
20.710	4.29	9.9	4.29	10.0	2 0 2	22.720	3.91	2.6	3.91	1.5	0 2 1
			4.23	0.4	0 2 2				3.90	2.6	2 1 1
22.677	3.92	3.0	3.92	2.5	2 1 2	24.170	3.83	0.6	3.86	0.4	1 1 2
			3.87	0.4	1 2 2	24.470	3.63	1.9	3.63	1.7	1 2 1
23.759	3.74	2.2	3.74	1.5	2 0 3	26.570	3.35	4.5	3.44	0.2	2 0 2
24.396	3.65	1.7	3.65	1.1	1 1 4	27.590	3.23	1.1	3.23	0.7	2 2 0
25.449	3.50	1.3	3.49	0.5	2 1 3	27.910	3.19	0.9	3.19	0.7	0 2 2
25.742	3.46	3.3	3.46	3.0	1 2 3	27.910	3.19	0.9	3.19	0.7	2 1 2
26.642	3.34	1.0	3.34	0.6	2 2 1	29.310	3.05	10.0	3.04	9.0	1 2 2
27.799	3.21	1.6	3.21	1.0	0 2 4	30.620	2.917	4.2	2.915	5.0	3 1 1
			3.08	0.4	1 1 5	31.080	2.875	4.0	2.874	3.6	1 1 3
29.240	3.05	3.7	3.05	4.0	1 2 4				2.707	0.0	3 0 2
30.447	2.934	2.2	2.935	1.4	3 1 2	33.970	2.637	2.0	2.636	1.2	1 3 1
30.985	2.884	2.5	2.885	2.5	1 3 2	34.730	2.581	0.7	2.581	0.9	3 1 2
32.656	2.740	2.8	2.74	3.0	3 1 3	34.900	2.569	1.0	2.568	0.7	0 2 3
33.157	2.700	4.0	2.7	4.5	1 3 3				2.564	0.6	2 1 3
			2.693	0.8	2 2 4	36.140	2.483	1.7	2.485	1.9	1 2 3
33.863	2.645	1.2	2.645	0.7	1 1 6	36.390	2.467	0.7	2.467	0.6	2 3 0
34.506	2.597	0.8	2.597	0.4	3 2 2	36.580	2.454	3.0	2.456	1.8	4 0 0
34.804	2.576	1.3	2.575	0.9	2 3 2	37.310	2.408	0.4	2.408	0.2	0 0 4
35.990	2.493	1.2	2.493	1.0	1 3 4	37.580	2.392	0.5	2.390	0.6	2 3 1
36.277	2.474	1.7	2.475	1.8	4 0 0	37.730	2.382	0.4	2.382	0.5	1 3 2
36.672	2.449	1.1	2.449	0.5	4 0 1				2.360	0.4	4 1 0
			2.415	0.3	0 4 0	38.490	2.337	1.2	2.338	1.1	1 0 4
			2.4	0.9	2 1 6	39.260	2.293	0.4	2.292	0.5	4 1 1
38.332	2.346	0.8	2.347	0.5	1 4 0	39.430	2.284	0.3	2.288	0.3	3 2 2
38.703	2.325	1.1	2.325	1.1	0 4 2	39.580	2.275	0.2	2.276	0.3	2 2 3
			2.312	0.7	1 1 7	41.740	2.162	0.2	2.162	0.2	2 0 4

Таблица 1. Продолжение

39.388	2.286	0.7	2.285	0.4	2 3 4	42.200	2.140	0.8	2.140	0.4	0 4 0
			2.225	0.2	3 3 2	42.600	2.121	0.4	2.119	0.4	4 1 2
40.784	2.211	0.8	2.21	0.3	4 1 3	43.060	2.099	0.6	2.098	0.3	0 2 4
			2.2	0.3	2 0 7	43.060	2.099	0.6	2.098	0.3	2 1 4
			2.17	0.1	2 4 0	43.400	2.083	1.0	2.084	1.0	1 3 3
42.048	2.147	1.0	2.147	0.5	0 0 8				2.080	0.6	4 2 1
			2.137	0.4	1 2 7				2.052	0.5	1 2 4
			2.122	0.2	2 3 5				2.021	0.6	3 2 3
42.927	2.105	0.8	2.106	0.6	0 4 4	46.230	1.962	1.1	1.962	0.8	3 3 2
43.228	2.091	0.8	2.091	0.5	1 3 6	46.230	1.962	1.1	1.962	0.8	2 4 0
			2.059	0.2	1 4 4				1.956	0.4	2 3 3
44.592	2.030	0.9	2.03	0.6	2 4 3				1.956	0.4	0 4 2
45.127	2.008	0.8	2.007	0.3	4 0 5				1.948	0.9	4 2 2
46.299	1.959	1.1	1.959	0.9	4 2 4				1.923	0.5	2 4 1
			1.95	0.4	4 3 1	47.350	1.918	0.8	1.918	0.7	1 4 2
47.460	1.914	0.7	1.914	0.5	3 3 5				1.902	0.2	4 1 3
48.123	1.889	0.6	1.885	0.1	0 5 2	48.880	1.862	0.9	1.861	0.9	4 3 0
49.174	1.851	0.6	1.852	0.4	1 5 2				1.846	0.5	1 1 5
51.861	1.762	0.5	1.761	0.2	2 5 2	50.070	1.820	0.6	1.827	0.1	4 3 1
						50.370	1.810	0.1	1.809	0.2	1 3 4
						51.060	1.787	0.2	1.787	0.2	3 3 3
						51.290	1.780	0.2	1.779	0.2	0 4 3
						51.290	1.780	0.2	1.779	0.2	5 1 2
						52.090	1.754	0.9	1.755	1.1	5 2 1
						52.090	1.754	0.9	1.755	1.1	2 1 5
									1.752	0.8	1 4 3
						53.080	1.724	0.3	1.723	0.3	2 3 4
									1.719	0.4	4 0 4
						54.650	1.678	0.2	1.679	0.2	3 4 2
						54.800	1.674	0.3	1.674	0.4	2 4 3
						54.800	1.674	0.3	1.674	0.4	5 2 2
									1.661	0.0	1 5 1
									1.654	0.0	2 2 5
						55.870	1.644	0.2	1.644	0.2	5 1 3
						56.140	1.637	0.7	1.637	0.2	6 0 0
						57.250	1.608	0.4	1.608	0.5	6 1 0
						57.400	1.604	0.8	1.605	0.7	0 0 6
						57.400	1.604	0.8	1.605	0.7	3 3 4
									1.600	0.3	0 4 4
						57.920	1.591	0.9	1.592	0.9	1 5 2
						57.920	1.591	0.9	1.592	0.9	4 4 1

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены основные межплоскостные расстояния, отличающие поли типы 10 и 20.

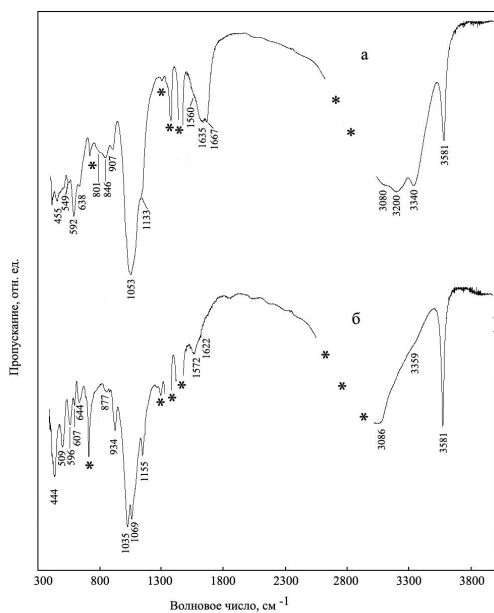


Рис. 3. ИК-спектры политипов варисцита из проявления Сары-Сай (Казахстан): а – варисцит-2O, б – варисцит-1O; * – области поглощения вазелинового масла.

широкой и узкой полос поглощения и площади под контурами этих полос показывают, что заселенность позиции, которой соответствует высокочастотная полоса в варисците-2O, меньше, чем в варисците-1O.

В спектральном диапазоне 400–1200 см^{-1} на обоих спектрах зафиксированы серии полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям PO_4 -тетраэдров, а также к либрационным колебаниям молекул воды. Интенсивные полосы с максимумами поглощения при 1053 см^{-1} и плечом около 1133 см^{-1} в спектре образца варисцита-2O и при 1155, 1069 и 1035 см^{-1} в спектре образца варисцита-1O приписываются частично и полностью расщепленным валентным трижды вырожденным колебаниям PO_4 -тетраэдров соответственно. Значительно более слабые по интенсивности полосы при 907 и при 934 см^{-1} соответствуют симметричным валентным колебаниям тетраэдров [Накамото, 1991; Salvador, Fayos, 1972]. Полосы с максимумами при 846 см^{-1} и 877 см^{-1} соответствуют либрационным колебаниям молекул воды.

В спектральной области ниже 650 см^{-1} зарегистрированы перекрывающиеся между собой полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям PO_4 -тетраэдров, трансляционным колебаниям катионов и решеточным модам.

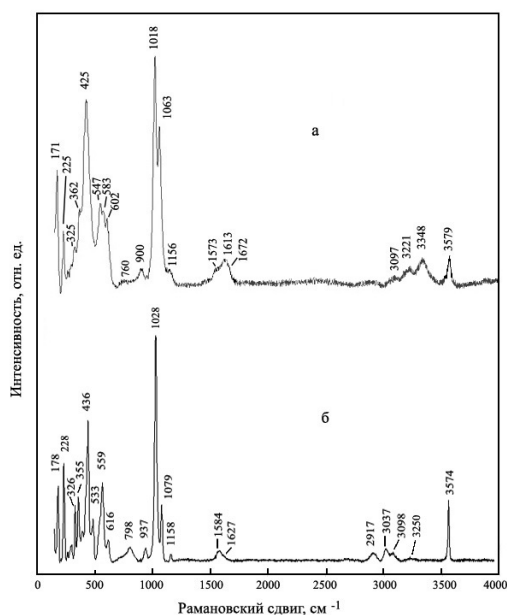


Рис. 4. КР-спектры политипов варисцита из проявления Сары-Сай (Казахстан): а – варисцит-2O, б – варисцит-1O.

Спектры комбинационного рассеяния изученных образцов варисцита приведены на рис. 4. В спектральном диапазоне 3600–2900 см^{-1} зарегистрированы группы линий рассеяния с максимумами при 3579, 3348, 3221 и 3097 см^{-1} в спектре варисцита-2O и при 3574, 3250, 3098, 3037 и 2917 см^{-1} в спектре варисцита-1O, соответствующие валентным колебаниям молекул воды, занимающих различные кристаллографические позиции и образующих водородные связи различной прочности. Самые низкочастотные линии из этих групп соответствует молекулам H_2O , образующим наиболее сильные водородные связи. Присутствие в образцах воды в молекулярной форме в разных кристаллографических позициях подтверждается наличием уширенных линий рассеяния, соответствующих деформационным колебаниям молекул H_2O . В спектре варисцита-2O линия рассеяния, относящаяся к деформационным колебаниям, состоит из трех компонент с максимумами при 1573, 1613 и 1672 см^{-1} ; в спектре варисцита-1O данная линия имеет максимум при 1584 см^{-1} и плечо с максимумом около 1627 см^{-1} .

Дублет узких и интенсивных линий и слабая уширенная линия в диапазоне 1000–1200 см^{-1} относятся к валентному симметричному колебанию ν_1 , перекрывающемуся с расщепленным валентным трижды вырожденным колебанием ν_3 PO_4 -тетраэдров.

Слабые по интенсивности линии при 760 (рис. 4а) и 798 (рис. 4б), а также линии при 900 (рис. 4а) и 937 см^{-1} (рис. 4б) относятся к либрационным колебаниям молекул воды.

Линии средней интенсивности в диапазоне 600–530 см^{-1} приписываются расщепленному трижды вырожденному деформационному колебанию $\nu_4 \text{PO}_4$ -тетраэдров. Интенсивная линия при 425 см^{-1} с плечами на 362 см^{-1} и на 325 см^{-1} в спектре варисцита-2О и линии при 436, 355 и 326 см^{-1} в спектре варисцита-1О соответствуют дважды вырожденной деформационной моде ν_2 фосфатных тетраэдров.

В спектральном диапазоне ниже 300 см^{-1} зарегистрированы линии рассеяния, отвечающие трансляционным колебаниям тетраэдров и катионов Al.

ЭПР-исследования были выполнены для скрытокристаллического образца варисцита-2О массой 27.5 мг и монокристалла варисцита-1О массой 1.6 мг.

Спектр образца варисцита-2О (рис. 5д) аналогичен спектрам, представленным в работе [Calas et al., 2005] (рис. 5а–г), и практически идентичен спектру образца из района Эрведоза (Ervedosa), Португалия (рис. 5б). Полученный нами спектр характерен для скрытокристаллических веществ и представляет собой суммарный спектр микрокристаллов в разных ориентировках. В спектре выделяются наложенные на широкий сигнал две системы узких линий $B||z$ и $B\perp z$ (рис. 5), обусловленные сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона на d -орбитали ванадия V^{4+}

с собственным ядром (изотоп ^{51}V , естественная распространенность 99.8%, ядерный спин $I = 7/2$). Определенные для двух систем линий значения g -фактора, $g|| = 1.93$ и $g\perp = 1.98$, практически идентичны значениям, полученным в работе [Calas et al., 2005]: $g|| = 1.926$ и $g\perp = 1.978$.

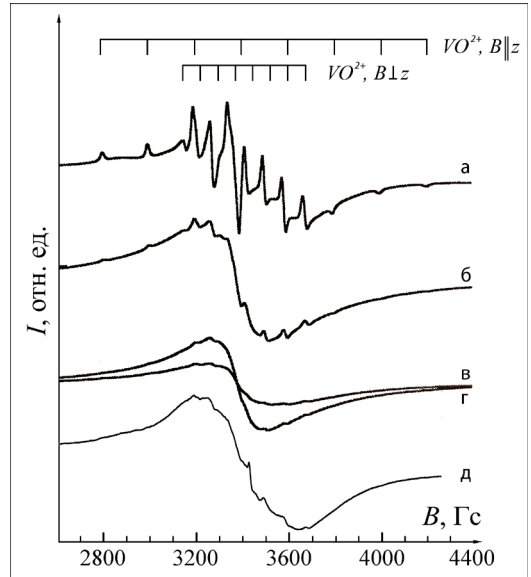


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов варисцита: а – близ города Паннесе (Франция), б – из района Эрведоза (Португалия), в – из области Саррабус (Сардиния), г – метаварисцит (штат Юта, США) по материалам [Calas et al., 2005], д – варисцит-2О, Сары-Сай (Казахстан), исследованный в настоящей работе.

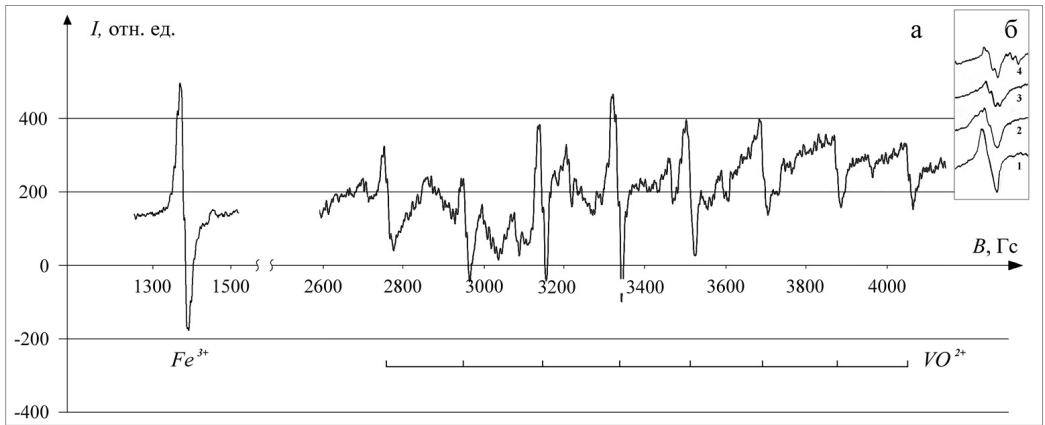


Рис. 6. Спектр ЭПР образца варисцита-1О, полученный в положении $B||z$ (а). В левой части – фрагмент спектра с линией, отвечающей Fe^{3+} (интенсивность уменьшена в три раза); в правой – октет линий иона VO^{2+} , б – расщепление отдельной линии октета на два триплета при уходе из ориентировки кристалла $B||z$ в общее положение (шаг по углу 5°).

Большая ширина полосы в спектре ЭПР нашего образца (рис. 5д) в значительной степени обусловлена неразрешенным на отдельные линии спектром ванадил-иона VO^{2+} . Уширение линии происходит за счет спин-спинового взаимодействия, а также за счет понижения степени совершенства кристаллической решетки отдельных кристаллов, составляющих образец.

ЭПР-спектр образца варисцита-10 (рис. 6) получен для изометричного фрагмента монокристалла размером около 1 мм.

В области спектра, соответствующей слабой напряженности магнитного поля ($g \approx 4.4$), присутствует сильный сигнал, относящийся к иону Fe^{3+} в позиции Al^{3+} (рис. 6а). Восемь линий сверхтонкой структуры, обусловленные взаимодействием неспаренного электрона на d -орбитали ванадия V^{4+} с собственным ядром, характеризуются величинами g -фактора $|g| = 1.93$ (рис. 6а) и $g^{\wedge} = 1.98$ (было проведено отдельное измерение, спектр не представлен), а также имеют константы сверхтонкого расщепления, равные 181 МГц и 514 МГц соответственно. Полученные величины близки к значениям, характерным для ванадия в форме ванадил-иона VO^{2+} , замещающего алюминий в октаэдрической позиции [Vassilikou-Dova, 1993].

На (рис. 6б 1–4) отражено расщепление линии, соответствующей иону ванадила, которое возникает при изменении ориентировки кристалла от $B||z$ к общему положению. Причиной возникновения такой суперсверхтонкой структуры расщепления является взаимодействие неспаренного электрона парамагнитного центра VO^{2+} с тремя протонами молекулы воды и гидроксил-иона в позициях $W1$ и $W2$. Между атомами ванадия и кислорода в ванадил-ионе присутствует двойная связь; ее образование при замещении Al^{3+}

на V^{4+} компенсируется заменой молекулы воды на гидроксил-ион в одной из позиций – $W1$ или $W2$. Гидроксил-ион при этом не проявляется на ИК-спектрах ввиду низкой концентрации ванадия в структуре. Таким образом, по нашим данным, исходный Al^{3+} -октаэдр характеризуется наличием двух водородных связей как в позиции $W1$, так и в $W2$, что согласуется с описанием кристаллической структуры варисцита, изложенным в [Knier et al., 1977].

Термогравиметрическое исследование было проведено для образца варисцита-20 при нагревании до $t = 1100$ °С по температурной программе, содержащей изотермический сегмент при 60 °С (45 мин), который был включен с целью определения количества физически адсорбированной воды (рис. 7), содержание которой в образце оказалось пренебрежимо малым, потеря массы по окончании изотермического сегмента составила всего 0.02 мг, что составляет ~ 0.09 мас.% от исходной массы образца. Далее на кривой ТГА в диапазоне температур от 60 до 285 °С зафиксирована резкая потеря массы (20.63 мас.%) с максимумом на кривой ДТГА при $t = 180$ °С. В дальнейшем в диапазоне от 285 до 650 °С наблюдается удаление остаточного количества кристаллогидратной воды с потерей массы 1.81 мас.%, и на последнем этапе от 650 до 1100 °С образец потерял еще 0.83 мас.%. Общая потеря массы составила 23.3 мас.% (теоретическое содержание кристаллизационной воды 22.81 мас.%). Термическое поведение варисцита-10 аналогично данным, полученным для варисцита-20. Потеря массы составила 22.7 мас.%. По результатам четырех электронно-зондовых анализов варисцита-20 и пяти анализов варисцита-10 образцы имеют следующий сред-

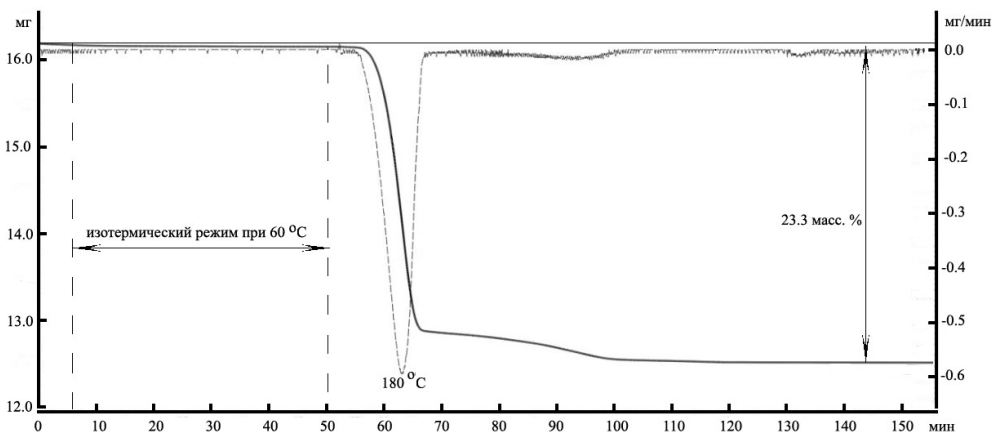


Рис. 7. Кривые ТГА (сплошная линия) и ДТГА (пунктирная линия) варисцита-20. Температурная программа: в интервале температур 25–60 °С скорость нагрева 10 °/мин, при температуре 60 °С изотермический режим 45 мин, в интервале температур 60–1100 °С скорость нагрева 10 °/мин.

ний химический состав, мас. %: 0.04 CaO, 30.81 Al₂O₃, 0.03 VO₂, 0.06 Cr₂O₃, 0.71 Fe₂O₃, 0.14 SiO₂, 45.26 P₂O₅, 0.16 SO₃ (сумма 77.21), и: 0.24 SrO, 31.78 Al₂O₃, 0.19 VO₂, 0.11 Fe₂O₃, 0.25 SiO₂, 44.96 P₂O₅ (сумма 77.53) соответственно. Химические формулы изученных образцов различных политипов варисцита (Al_{0.96}Fe_{0.01})P_{1.01}O_{3.98}·2.05H₂O (варисцит-2O) и Al_{0.98}P_{1.00}Si_{0.01}O_{3.99}·1.99H₂O (варисцит-1O) близки к идеализированной формуле варисцита AlPO₄·2H₂O (расчет химических формул проведен на восемь положительных зарядов (Al³⁺ + P⁵⁺), содержание воды определено по данным термогравиметрического анализа, степень окисления ванадия (4+) определена по данным ЭПР-спектроскопии).

Было проведено семь экспериментов по растворению варисцита-2O на микрокалориметре Кальве и рассчитано среднее значение величины [H⁰(973 K)–H⁰(298.15 K) + Δ_{раств}^{H⁰}(973 K)] для идеализированного состава AlPO₄·2H₂O, которое получилось равным 1346.3 ± 18.2 Дж/г = 212.7 ± 2.9 кДж/моль (M = 157.98 г/моль); погрешности опре-

Таблица 2. Термодинамические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энтальпии образования варисцита

Компонент	H ⁰ (973 K)– H ⁰ (298.15 K) + Δ _{раств} ^{H⁰} (973 K)	– Δ _f H ⁰ (298.15 K) ^a
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59 ^b	1675.7 ± 1.3
Al(OH) ₃ (гиббсит)	172.6 ± 1.9 ^b	1293.1 ± 1.2
P ₂ O ₅ (к.)	– 326.48 ± 1.21 ^c	1504.9 ± 0.5

Примечания.

^aСправочные данные [Robie, Hemingway, 1995].

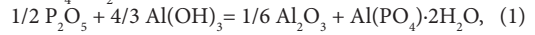
^bРассчитано с использованием справочных данных по [H⁰(973 K)–H⁰(298.15 K)] [Robie, Hemingway, 1995] и экспериментальных данных по Δ_{раств}^{H⁰}(973 K) [Ogorodova et al., 2003].

^cПо данным [Огородова и др., 2011].

^dПо данным [Ushakov et al., 2001].

делены с вероятностью 95%.

На основании полученных калориметрических данных и термодинамического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, с использованием реакции (1) и уравнений (2) и (3) было рассчитано значение энтальпии образования из элементов варисцита состава AlPO₄·2H₂O.



$$\Delta_{p-ци(1)} H^0(298.15 K) = 1/2 \Delta H P_2O_5 + 4/3 \Delta H Al(OH)_3 - 1/6 \Delta H Al_2O_3 - \Delta H Al(PO_4) \cdot 2H_2O, \quad (2)$$

$$\Delta_r H^0(298.15 K) \text{варисцита} = \Delta_{p-ци(1)} H^0(298.15 K) + 1/2 \Delta_f H^0(298.15 K) P_2O_5 + 4/3 \Delta_f H^0(298.15 K) Al(OH)_3 - 1/6 \Delta_f H^0(298.15 K) Al_2O_3, \quad (3)$$

где ΔH = [H⁰(973 K) – H⁰(298.15 K) + Δ_{раств}^{H⁰}(973 K)] – термодинамические данные для изученного минерала, оксида фосфора, оксида и гидроксида алюминия (табл. 2); Δ_fH⁰(298.15 K) – энтальпии образования компонентов реакции (1) (табл. 2). Полученное значение Δ_fH⁰(298.15 K) варисцита приведено в табл. 3.

Значение стандартной энтропии варисцита (табл. 3) было оценено методом Латимера с использованием величин усредненных энтропийных вкладов катионов, анионов и кристаллогидратной воды, входящих в состав минерала [Наумов и др., 1971]. Величина Δ_fS⁰(298.15 K) (табл. 3) была рассчитана на основании полученного значения S⁰(298.15 K) и данных по S⁰(298.15 K) для соответствующих элементов [Robie, Hemingway, 1995]. Рассчитанное значение Δ_fG⁰(298.15 K) (табл. 3), равное –2129.4 ± 4.2 кДж/моль, отличается от величины, полученной расчетом из произведения растворимости мелкодисперсного синтетического аналога варисцита (–2111.5 ± 8.4 кДж/моль [Наумов и др., 1971] с учетом погрешностей на 5.3 кДж/моль (~ 0.2%), что может быть связано со степенью кристалличности изученных образцов.

Таблица 3. Термодинамические свойства варисцита, полученные в настоящей работе^a

–Δ _f H ⁰ (298.15 K) ^b кДж/моль	S ⁰ (298.15 K) ^c Дж/(моль·K)	–Δ _f S ⁰ (298.15 K) ^d Дж/(моль·K)	–Δ _f G ⁰ (298.15 K) ^e кДж/моль
2361.0 ± 4.2	169.5	776.7	2129.4 ± 4.2

Примечания.

^aПогрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

^bПолучено в настоящей работе методом калориметрии растворения.

^cОценено в настоящей работе по методу Латимера.

^dРассчитано с использованием данных по S⁰(298.15 K) элементов, входящих в состав минерала [Robie, Hemingway, 1995].

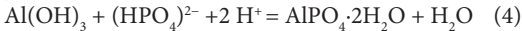
^eРассчитано по формуле Δ_fG⁰ = Δ_fH⁰ – T·Δ_fS⁰.

Заключение

В пределах проявления Сары-Сай обнаружены два поли типа варисцита – варисцит-1О и варисцит-2О, отличающиеся друг от друга морфологией выделений и содержанием примесей. Варисцит-2О пропитывает туфогенный материал, формируя скрытокристаллические агрегаты, в то время как варисцит-1О встречается в виде крупнокристаллических агрегатов в кварцевых жилах. Варисцит-2О содержит незначительные количества кальция, хрома и железа, а варисцит-1О – примеси стронция и ванадия.

Мы предполагаем, что варисцит-2О образовывался в низкотемпературных условиях при миграции фосфорсодержащих растворов сквозь богатые глиноземом вулканогенные толщи. Варисцит-1О мог образоваться позже за счет собирательной перекристаллизации варисцита-2О во время формирования кварцевых жил.

Полученные в настоящей работе термодинамические характеристики варисцита дополняют существующую базу данных по фундаментальным термодинамическим свойствам минералов, необходимых для термодинамического моделирования условий образования минеральных фаз, формирования парагенетических ассоциаций и определения их полей устойчивости. На рис. 8 представлены результаты проведенного расчета условий равновесного образования варисцита с использованием полученных в настоящем исследовании термодинамических данных для варисцита и заимствованных в справочном издании [Наумов и др., 1971] термодинамических констант участников реакции (4).



В работе [Dill, 2001], посвященной изучению фосфатов и сульфатов алюминия в различных породах (метаморфических, вулканических и осадочных), предложены возможные химические реакции образования варисцита и его превращения в вавеллит. По предположению автора, в процессе гипергенеза пиритсодержащих пород происходит окисление пирита с образованием гётита и серной кислоты, что приводит к значительному увеличению кислотности минералообразующих растворов по реакции (5).



Аморфный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, образующийся при разложении слоистых алюмосиликатов и силикатов алюминия, может реагировать с активным анионом $(\text{HPO}_4)^{2-}$, возникающим при разложении органических фосфатов кальция в присутствии окисляющегося пирита, что приводит к образованию варисцита по реакции (4).

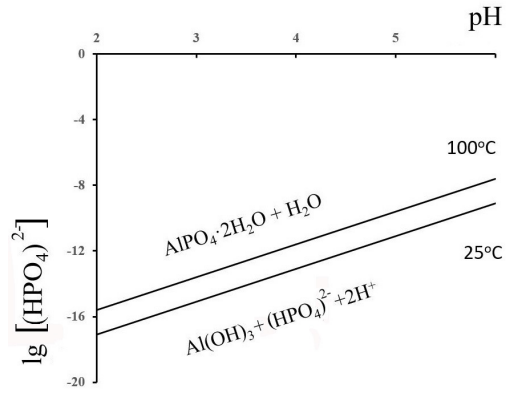
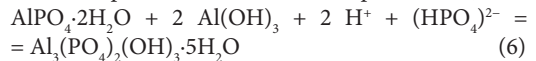
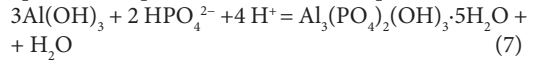


Рис. 8. Изотермы равновесий реакции (4) при температурах 25 и 100 °С.

С ростом кислотности растворов может происходить образование вавеллита по реакции (6).



Нами был проведен расчет энергий Гиббса реакций образования варисцита по уравнению (4) и вавеллита по реакции (7), а также реакции превращения варисцита в вавеллит по реакции (6).



Для расчета были использованы полученные в настоящем исследовании термодинамические данные для варисцита и полученные нами ранее данные для вавеллита [Гриценко и др., 2026], а также необходимые термодинамические константы участников реакций из справочника [Наумов и др., 1971]. В результате проведенных расчетов были получены следующие значения энергий Гиббса $\Delta G^0(298.15\text{ K})$ для приведенных выше реакций: -120.4 кДж для реакции (4), -141.6 кДж для реакции (6) и -262.0 кДж для реакции (7). Полученные величины указывают на более предпочтительное образование вавеллита по реакции (7), минуя стадию преобразования из варисцита. Проведенный нами термодинамический расчет позволяет считать предложенные нами схемы образования варисцита и вавеллита более энергетически обоснованными.

Благодарности

Авторы глубоко признательны научному редактору журнала «Новые данные о минералах» и рецензентам статьи за проявленные интерес и внимание к представленным результатам исследований, а также сделанные полезные замечания.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией локальных методов исследования вещества к.г.-м.н. В.О. Япаскурту за помощь в проведении электронно-зондовых анализов варисцита.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова по государственному темат: «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» номер ЦИ-

ТИС 121061600049-4, «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии» номер ЦИТИС АААА-А16-116033010121-7 и в рамках государственного задания Минмузея РАН по государственной теме FMWF-2025-0003 №1024031900273-2-1.5.2 «Видовое и химическое разнообразие минералов и их парагенезисов в земных объектах и в метеоритном веществе».

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы:

Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вяткин С.В., Вигасина М.Ф., Калинин Д.А., Мельчакова Л.В., Ксенофонов Д.А. Фторвавеллит: физико-химическое исследование и термодинамические характеристики // Геохимия. 2026 (в печати).

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

Книппер А.Л. Тектоника Байконурского синклиория (Центральный Казахстан) // Труды Геологического института. 1963. Вып. 90. С. 1–209.

Кривошичев В.Г. Минеральные виды. СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2021. 600 с.

Литвиненко А.К., Сорокина Е.С., Насриддинов З.З., Карампелас С., Иоспа А.В., Кривошецов Н.Н. Варисцит и штрентит Центрального Таджикистана – первая находка // Известия вузов. Геология и разведка. 2013. №3. С. 73–76.

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

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита // Журнал физической химии. 2011. № 9. С. 1609–1611.

Попова З.Д. Основные черты минералогии и петрографии алюмофосфатного месторождения Сарысай (Центральный Казахстан). Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / АН КазССР. Ин-т геол. наук. Алма-Ата, 1964. 27 с.

Сергеева А.В. К вопросу об образовании варисцита и метаварисцита. Фазовые равновесия в системе $Al_2O_3-H_2O-P_2O_5$ // ЗРМО. 2016. № 6. С. 101–113.

Ardit M., Phillips B.L., Bish D.L. Crystal structure determination of orthorhombic variscite 2O and its derivative $AlPO_4$ structure at high temperature // American Mineralogist. 2022. Vol. 107. P. 1385–1395.

Boonchom B., Danvirutai C. Kinetics and thermodynamics

of thermal decomposition of synthetic $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. Vol. 98. P. 771–777.

Calas G., Galoisy L., Kiratisin A. The origin of the green color of variscite // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 984–990.

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

Chukanov N.V., Vigasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer Nature Switzerland AG., 2020. 1376 p.

Dana E.S. The system of mineralogy of James Dwight Dana. 6th Edn. John Wiley & Sons, 1892. 824 p.

Dill H.G. The geology of aluminium phosphates end sulphates of alunite group minerals: a review // Earth-Science Reviews. 2001. Vol. 53. P. 35–93

Drüppel K., Franz G., Hösch F. The system $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ at temperatures below 200°C: experimental data on the stability of variscite and metavariscite $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ // American Mineralogist. 2007. Vol. 92. P. 1695–1703.

Fritsch E., Mevelles J.V., Karampelas S. Raman spectra of gem-quality variscite and metavariscite // Journal of Raman spectroscopy. 2017. Vol. 48. № 11. P. 1554–1558.

Frost R., Weier M., Erickson K., Carmody O., Mills S. Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group // Journal of Raman Spectroscopy. 2004. Vol. 35. P. 1047–1055.

Jastrzębski W., Sitarz M., Rokita M., Bulat K. Infrared spectroscopy of different phosphates structures // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. Vol. 79. P. 722–727.

Kniep R., Mootz D. Metavariscite – a redetermination of its crystal structure // Acta Crystallography. Section B. 1973. Vol. B29. P. 2292–2294.

Kniep R., Mootz D., Vegas A. Variscite // Acta Cryst. Section B. 1977. Vol. B33. P. 263–265.

Kloprogge J.T., Wood B.J. X-ray photoelectron spectroscopic and raman microscopic investigations of the variscite group minerals: variscite, strengite, scorodite and mansfieldite // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. Vol. 185. P. 163–172.

Litvinenko A.K., Sorokina E.S., Karampelas S., Krivoschekov N.N., Serov R. Variscite from Central Tajikistan: Preliminary results // *Gems & Gemology*. 2016. Vol. 52. № 1. P. 60–65.

Manly R.L. (1950) The differential thermal analysis of certain phosphates // *American Mineralogist*. 1950. Vol. 35. № 1-2. P. 108–115.

Melgarejo J.C., Arqués L., Villanova-de-Benavent C., Torró L., Castillo-Oliver M., Campeny M., Amores S., Andreatini A., Lehib S., Jahwari T., Argilagos J.B., Camprubí A. The use of Raman spectroscopy in the characterization of variscite provenance: the Gavà Case // *La Papure en Callais du néolithique Européen*. 2019. P. 241–251.

Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. Thermochemical study of natural pollucite // *Thermochimica Acta*. 2003. Vol. 403. P. 251–256.

Onac B.P., Kearns J., Breban R., Pânzaru S.C. Variscite (AlPO₄·2H₂O) from Cioclovina Cave (Șureanu Mountains, Romania): A tale of a missing phosphate // *Studia Universitatis Babeș-Bolyai. Geologia*. Vol. XLIX. № 1. P. 3–14.

Prado-Herrero P., Garcia-Guinea J., Crespo-Feo E., Correcher V. Temperature-induced transformation of metavariscite to berlinite // *Phase transitions*. 2010. Vol. 83. P. 440–449.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geological Survey Bulletin*. 1995. № 2131. 461 p.

Salvador P.S., Fayos J. Some aspects of the structural relationship between “Messbach-type” and “Lucin-type” variscites // *American Mineralogist*. 1972. Vol. 57. P. 36–44.

Ushakov S.V., Helean K.V., Navronsky A., Boatner L.A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates // *Journal of Materials Research*. 2001. Vol. 16. № 9. P. 2623–2633.

Vassilikou-Dova A.B. EPR-determined site distributions of low concentrations of transition-metal ions in minerals: Review and predictions // *American Mineralogist*. 1993. Vol. 78. P. 49–55.

Vieillard P., Tardy Y., Nahon D. Stability fields of clays and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments // *American Mineralogist*. 1979. Vol. 64. P. 626–634.