



Паракокимбит из рудника Алькапарроса, провинция Антофагаста, пустыня Атакама, Чили

Гриценко Ю.Д.^{1,2}, Огородова Л.П.¹, Вигасина М.Ф.¹,
Калинюк Д.А.^{3,4}, Дедущенко С.К.⁵, Ксенофонтов Д.А.¹,
Мельчакова Л.В.¹, Белаковский Д.И.²

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

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

³Совместный Университет МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, провинция Гуандун, КНР

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
⁵НИТУ МИСИС, Москва

Паракокимбит $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из рудника Алькапарроса близ поселка Сьерра-Горда, провинция Антофагаста, пустыня Атакама, Чили, изучен методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового микроанализа, термогравиметрии, ИК-, КР- и мёссбауэровской спектроскопии. Определены параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 10.9345(4)$ Å, $c = 51.3120(3)$ Å, $V = 5312.7(9)$ Å³; измерены показатели преломления $n_o = 1.541(2)$, $n_e = 1.547(2)$. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Кальве определена энталпия образования из элементов паракокимбита (-10664 ± 34 кДж/моль). Оценено значение его стандартной энтропии и рассчитана величина энергии Гиббса образования (1298 Дж/(моль·К) и -8976 ± 34 кДж/моль соответственно).

Ключевые слова: паракокимбит, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, термогравиметрия, микрокалориметрия Кальве, энталпия образования, энтропия, энергия Гиббса.

Введение

Паракокимбит $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IMA list of minerals, 2024) наряду с кокимбитом $\text{AlFe}^{3+} \cdot \text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ весьма распространенные вторичные минералы, повсеместно встречающиеся в зоне окисления сульфидных месторождений, содержащих пирит, марказит или пирротин, где они ассоциируют с многочисленными другими сульфатами железа, алюминия, магния (рёмеритом, ромбоклазом, ферринатритом, ссомольно-китом, минералами групп копиапита, вольтаита и др. Они известны в Южной (Перу, Чили, Аргентина) и Северной Америке (штаты Калифорния и Юта в США), в Австралии, в Азии (Китай, Монголия, Иран), а также в Европе (Италия, Пор-

тугалия, Греция, Испания, Германия) и Южной Африке и др. Паракокимбит обнаружен также в районах вулканической активности (полуостров Камчатка, Россия; остров Вулкано, Италия). Образование их происходит в среде с весьма низким pH. В силу их высокой растворимости и чувствительности к влажности воздуха они лучше сохраняются в районах с аридным климатом.

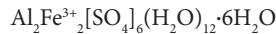
Паракокимбит кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$, $Z=12$; авторами работ [Robinson, Fang, 1971; Fang, Robinson, 1974] он рассматривается как полигипококимбита $\text{AlFe}^{3+} \cdot \text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В структуре паракокимбита выделяют структурные группы:

клusterы, состоящие из трех Fe-центрированных октаэдров и шести S-центрированных тетраэдров, изолированные Fe-центрированные октаэдры и группы, состоящие из шести молекул воды, образующих неправильные октаэдры без центрального катиона. Все эти структурные элементы связаны между собой водородными связями и образуют слой. В целом структура паракокимбита может быть описана как пакет, состоящий из шести слоев, с периодом повторения пакета вдоль оси с равным 8.5 Å. В паракокимбите катионы железа занимают по данным [Robinson, Fang, 1971; Yang, Giester, 2018] пять неэквивалентных кристаллографических позиций в отличие от кокимбита, в котором по данным [Mauro et al., 2020] катионы алюминия и железа находятся в трех различных позициях. Следует отметить, что авторам работы [Giester, Miletich, 1995] удалось синтезировать фазу состава $\text{Fe}^{3+}_4[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12}\cdot6\text{H}_2\text{O}$ со структурой кокимбита. Ими было предложено назвать природный аналог, если он будет найден, «феррикокимбитом». Паракокимбит замечателен своей густо-фиолетовой окраской. Для некоторых образцов отмечается александритовый эффект, проявляющийся в появлении коричневатых оттенков при освещении лампой накаливания. Однако механизм окраски паракокимбита еще недостаточно изучен и, без сомнения, заслуживает проведения самостоятельных исследований.

Изучению структуры и определению параметров элементарной ячейки паракокимбита посвящены также работы [Fang, Robinson, 1970; Majzlan et al., 2010; Mauro et al., 2020]. В работах [Ling, Wang, 2010; Hide et al., 2011] изложены результаты ИК- и КР-спектроскопических исследований синтетического аналога паракокимбита. Поведение минерала при нагревании изучено в [Ackermann et al., 2009].

В работе [Hemingway et al., 2002] представлены оценочные значения термодинамических констант минерала состава $\text{Fe}^{3+}_2[\text{SO}_4]_3\cdot9\text{H}_2\text{O}$, рассматриваемого этими авторами как кокимбит. Аckerманном с соавторами [Ackermann et al., 2009] проведено определение энталпии образования синтетического аналога паракокимбита методом кислотной калориметрии растворения и оценена величина его стандартной энтропии.

Целью настоящей работы является комплексное физико-химическое исследование чилийского паракокимбита и определение его термодинамических свойств. Настоящее исследование является продолжением предшествующей работы авторского коллектива [Гриценко и др., 2023], в которой было выполнено термохимическое определение энталпии образования кокимбита и рассчитаны термодинамические константы кокимбита $\text{AlFe}^{3+}_3[\text{SO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_{12}\cdot6\text{H}_2\text{O}$ и алюминококимбита



Описание изученного образца и методов исследования

Изученный образец отобран во время полевых работ сотрудниками Минмузея РАН (Агаханов А.А., Белаковский Д.И., Гекимянц В.М.) и сотрудником ИГЕМ РАН (Чаплыгин И.В.) в ноябре 2023 г. на заброшенном руднике Алькапарроса (Alcaparrosa) близ поселка Сьерра-Горда (Sierra-Gorda), провинция Антофагаста, в пустыне Атакама, Чили ($22^{\circ}37'58''$ S, $69^{\circ}11'7''$ W), и записан в систематическую коллекцию основного фонда Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН под номером 98526. При препарировании образца перед записью в основной фонд от него были отделены фрагменты, записанные в научно-исследовательский фонд Музея под номером FN1456.

Рудник Алькапарроса расположен на северной стороне горы Сьерро-Алькапарроса, примерно в 3 км к северо-западу от железнодорожной станции Серритос-Байос. Окисление пирита и образование сульфатных ассоциаций на месторождении происходило в чрезвычайно засушливых условиях. Уровень грунтовых вод очень глубокий, а дожди случаются редко (по разным сообщениям, раз в 40–100 лет). По данным наблюдения метеостанций среднее значение атмосферных осадков в этом районе составляет 3–5 мм в год. Под воздействием атмосферных осадков часть сульфатов растворяется и переотлагается, вновь образованные минеральные ассоциации кристаллизуются в условиях чрезвычайно кислой среды.

Изученный образец представлен сиренево-синим агрегатом субдиоморфных и идиоморфных зерен размером до 3–7 см с отдельными кристаллами до 3 см, со снежно-белыми радиальными сростками ферринатрита $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_4[\text{SO}_4]_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ диаметром до 0.5 см и мелкими желтыми кристаллами железистого минерала группы копиапита $(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg},\text{Ca})\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot20\text{H}_2\text{O}$.

Исследование паракокимбита было проведено методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, иммерсионным методом, ИК-, КР- и мёссбауэровской спектроскопии, электронно-зондового и термогравиметрического анализов, микрокалориметрии Кальве.

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

Оптические свойства изучались в проходящем

свете с использованием поляризационного микроскопа МИН-8, в иммерсионных препаратах в специально приготовленных маслах, показатели преломления которых проверялись на рефрактометре RL-3 каждый раз до и после измерения показателей преломления.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Россия) с точностью определения волновых чисел $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, спектр был получен при накоплении по 50 сканированиям в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, нанесенной на пластиинку КВг.

КР-спектроскопическое исследование выполнено на неориентированном образце на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, мощность луча на выходе из лазерного источника составляла 15–17 мВт, голограммическая дифракционная решетка имела 1800 штр./мм со спектральным разрешением около 6 см^{-1} , спектр регистрировался в интервале от 100 до 4000 см^{-1} .

Гамма-резонансное исследование было выполнено на мёссбауэровском спектрометре MS-1104Em (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону) при комнатной температуре с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ активностью около 1 мКи. Моделирование спектра проводилось при помощи российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru). Изомерный сдвиг представлен относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Термогравиметрическое изучение при нагревании от комнатной температуры до $T = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ было выполнено на термоанализаторе Mettler Toledo TGA 2 (Швейцария). Калибровка измерительной системы проведена по стандартной методике ASTM E 1582 с использованием эталонных ферримагнитных материалов с известными температурами фазового перехода (точки Кюри). Корректность работы прибора была подтверждена изучением стандартного образца карбоната кальция CaCO_3 . Среднее из трех экспериментальных значений потери массы CaCO_3 составило $43.98 \pm 0.3 \text{ мас. \%}$ (теор. 43.97 мас.%). Все эксперименты проводили в стандартных корундовых тиглях в потоке (20 мл/мин) осущененного воздуха (99.99 об.%). Печь прибора нагревали по заданной температурной программе со скоростью $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от 25 до $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Перед опытами фрагменты кристаллов без предварительного истирания были взвешены на электронных аналитических весах с точностью $\pm 0.01 \text{ мг}$. Масса образца составляла 18.97 мг.

Электронно-зондовый анализ минерала выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL Ltd., Япония)

с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока $10.05 \pm 0.05 \text{ нA}$.

Термохимическое исследование проведено на микрокалориметре Тиана-Кальве Setaram (Франция). Энталпия образования изученного минерала определялась методом высокотемпературной калориметрии растворения при $T = 973 \text{ K}$ в расплаве состава $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ методом «сброса» на основании термохимического цикла, включающего растворение изучаемого минерала и составляющих его компонентов. Измеряемая в ходе экспериментов по растворению величина теплового эффекта ΔH состоит из приращения энталпии при нагревании вещества от комнатной температуры до температуры $T = 973 \text{ K}$ [$(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] и энталпии его растворения $\Delta_{\text{расв}} H^0(973 \text{ K})$ при этой температуре. Калибровку микрокалориметра проводили методом «сброса» эталонного вещества – платины в расплав в условиях экспериментов по растворению, при этом измерялось только приращение энталпии 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. Шэньчжэнь, КНР. Мёссбауэровский спектрометр установлен в НИТУ МИСИС. Остальное использованное оборудование установлено на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Результаты исследований и их обсуждение

Паракокимбит оптически одноосный отрицательный. Показатели преломления: $n_o = 1.541(2)$, $n_e = 1.547(2)$ ($\lambda = 589 \text{ нм}$).

Порошковая дифрактограмма изученного образца соответствует паракокимбиту согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-071-2408). В табл. 1 приведены полученные в настоящей работе данные в сравнении с результатами работы [Robinson, Fang, 1971], приведенными в базе данных ICDD. Рассчитанные параметры элементарной ячейки паракокимбита: $a = 10.9345(4) \text{ \AA}$, $c = 51.3120(3) \text{ \AA}$, $V = 5312.7(9) \text{ \AA}^3$ – согласуются с данными ICDD (№ 01-071-2408): $a = 10.9260 \text{ \AA}$ и $c = 51.3000 \text{ \AA}$ [Robinson, Fang, 1971].

Спектр инфракрасного поглощения изученного образца паракокимбита (рис. 1а) мало отличается от спектра кокимбита [Mauro et al., 2020] и хорошо согласуется со спектром синтетического

Таблица 1. Данные порошковой дифрактометрии паракокимбита

Изученный образец			Паракокимбит ICDD № 01-071-2408 [Robinson, Fang, 1971]		
2Θ	d, Å	I	d, Å	I	h k l
9.97	8.86	10.0	8.88	10.0	0 1 2
10.37	8.52	0.9	8.55	2.1	0 0 6
11.63	7.60	4.1	7.61	4.0	1 0 4
16.21	5.46	5.4	5.46	3.0	1 1 0
18.81	4.71	2.7	4.71	1.6	0 2 1
19.25	4.61	5.0	4.60	2.9	1 1 6
20.69	4.29	0.2	4.28	0.2	0 0 12
23.35	3.807	0.6	3.807	0.4	2 0 8
24.95	3.566	1.6	3.568	0.7	2 1 1
			3.542	0.2	2 1 2
25.57	3.481	1.0	3.478	0.6	0 2 10
25.85	3.444	1.0	3.445	0.5	1 2 4
26.45	3.367	4.1	3.367	3.4	1 1 12
26.81	3.323	1.0	3.321	0.7	2 0 11
27.75	3.212	0.2	3.214	0.1	1 2 7
28.27	3.154	0.3	3.154	0.1	3 0 0
28.53	3.126	2.1	3.123	0.9	2 1 8
28.73	3.105	2.5	3.102	0.7	0 3 3
29.43	3.033	0.6	3.030	0.4	1 0 16
			3.030	0.4	0 2 13
30.13	2.964	0.7	2.959	0.2	0 3 6
30.43	2.935	1.1	2.934	0.6	1 2 10
30.79	2.902	0.4	2.897	0.2	1 1 15
			2.897	0.2	2 0 14
32.37	2.764	4.4	2.760	1.5	3 0 9
			2.654	0.2	0 2 16
33.73	2.655	0.4	2.654	0.2	2 1 13
34.23	2.618	0.2	2.621	0.1	3 1 1
34.41	2.604	0.2	2.602	0.1	2 2 6
34.85	2.572	0.2	2.571	0.1	3 1 4
35.01	2.561	0.3	2.559	0.2	2 1 14
35.27	2.543	2.2	2.538	0.8	3 0 12
35.43	2.532	0.2	2.527	0.4	1 1 18
36.91	2.433	0.7	2.429	0.2	1 3 8
38.01	2.365	0.3	2.363	0.1	4 0 1
38.45	2.339	0.5	2.336	0.2	3 1 10
38.75	2.322	0.4	2.326	0.1	4 0 4
39.03	2.306	2.2	2.302	0.6	0 4 5
			2.302	0.6	2 2 12
39.31	2.290	0.2	2.287	0.1	1 3 11
39.99	2.253	0.2	2.251	0.1	4 0 7
41.23	2.188	0.1	2.219	0.1	0 4 8
41.65	2.167	0.2	2.163	0.1	2 3 2
42.23	2.138	0.2	2.140	0.1	3 2 4
42.23	2.138	0.2	2.140	0.1	0 0 24
43.29	2.088	0.1	2.092	0.1	0 2 22
43.75	2.068	0.8	2.065	0.2	1 4 0
44.07	2.053	0.2	2.050	0.1	1 4 3
45.45	1.9940	0.2	1.9992	0.1	3 2 10
45.73	1.9824	0.1	1.9906	0.1	1 1 24
45.73	1.9824	0.1	1.9906	0.1	0 4 14
45.93	1.9743	0.8	1.9802	0.1	1 3 17
			1.9720	0.3	2 2 18
			1.9680	0.2	3 2 11
46.67	1.9447	0.9	1.9414	0.2	1 4 9
47.67	1.9062	0.1	1.9035	0.1	4 0 16
47.67	1.9062	0.1	1.9035	0.1	3 2 13
48.25	1.8846	0.2	1.8926	0.1	0 5 1
48.25	1.8846	0.2	1.8873	0.1	5 0 2
48.63	1.8708	0.1	1.8677	0.1	3 2 14
48.89	1.8614	1.9	1.8593	0.5	1 4 12
49.59	1.8368	0.2	1.8344	0.1	1 3 20
49.99	1.8230	0.8	1.8210	0.2	3 3 0
49.99	1.8230	0.8	1.8210	0.2	2 2 21
49.99	1.8230	0.8	1.8151	0.1	5 0 8
51.19	1.7831	1.0	1.7811	0.3	3 3 6
51.19	1.7831	1.0	1.7811	0.3	1 2 25
51.19	1.7831	1.0	1.7755	0.2	0 5 10

Таблица 1. Продолжение

Изученный образец			Паракокимбит ICDD № 01-071-2408 [Robinson, Fang, 1971]		
2Θ	d, Å	I	d, Å	I	h k l
51.57	1.7708	1.2	1.7695	0.3	3 0 24
51.57	1.7708	1.2	1.7695	0.3	1 4 15
			1.7622	0.2	3 2 17
			1.7622	0.2	2 4 5
52.53	1.7407	0.2	1.7431	0.1	3 1 22
52.53	1.7407	0.2	1.7389	0.1	0 4 20
54.05	1.6953	0.1	1.7064	0.1	0 2 28
54.05	1.6953	0.1	1.7064	0.1	0 5 13
54.39	1.6855	0.9	1.6834	0.4	2 2 24
54.59	1.6798	0.3	1.6721	0.2	4 1 18
55.35	1.6585	0.3	1.6570	0.1	3 2 20
55.35	1.6585	0.3	1.6570	0.1	1 5 7
55.85	1.6448	0.2	1.6428	0.1	1 5 8

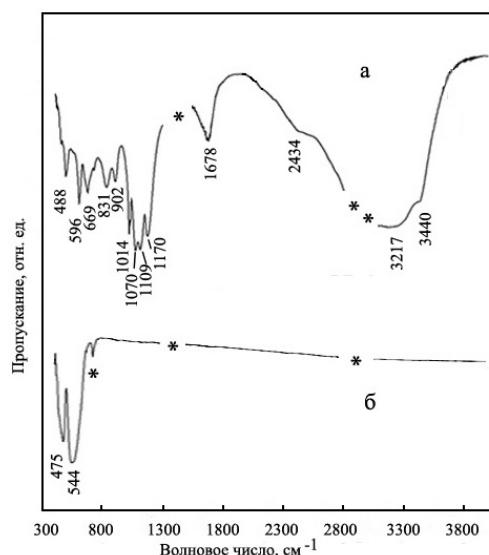


Рис. 1. ИК-спектры изученного паракокимбита – а и продукта его термического разложения – б. * – область поглощения вазелинового масла.

аналога паракокимбита, представленным в работе [Ling and Wang, 2010]. На присутствие в структуре минерала большого количества молекул воды указывает зарегистрированная в спектральной области 2400–3500 cm^{-1} широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумами при 3440, 3217 и 2434 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-групп, и полоса средней интенсивности при 1678 cm^{-1} , относящаяся к деформационной колебательной моде молекул. Широкий спектральный диапазон, занимаемый этой полосой поглощения, указывает на наличие водородных связей различной силы. Многокомпонентная полоса с максимумами поглощения при 1170, 1109, 1070 и 1014 cm^{-1} относится к валентным колебаниям SO_4^{2-} -тетраэдров, а наличие нескольких ком-

понент связано с понижением позиционной симметрии тетраэдров в структуре минерала. Полосы при 902 и 831 см^{-1} приписываются либрационным колебаниям молекул воды, а полосы при 669, 596 и 488 см^{-1} связываются с деформационными колебательными модами SO_4 -тетраэдров.

КР-спектроскопия. Спектр комбинационного рассеяния изученного образца (рис. 2а) хорошо согласуется со спектрами образцов паракокимбита из электронной базы данных RRUFF (rruff.info. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals) R140266 (провинция Ляонин, Китай) и R050351 (Кипр) и с данными, представленными в [Mauro et al., 2020]. В спектральной области 3000–3600 см^{-1} зарегистрирована широкая линия рассеяния с максимумами при 3214, 3421 и 3596 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям OH -групп. Присутствие в составе вещества воды в молекулярной форме подтверждается наличием в спектре слабоинтенсивной линии при 1657 см^{-1} , приписываемой деформационным колебаниям молекул воды. Узкие полосы при 1113, 1185 и 1202 см^{-1} относятся к трижды вырожденному валентному колебанию SO_4 -тетраэдров, расщепленному на несколько компонентов из-за более низкой, чем у тетраэдра, позиционной симметрии в структуре. Узкая интенсивная линия с максимумом 1025 см^{-1} относится к полносимметричному валентному колебанию тетраэдров. Линии с максимумами при 456 и 643 см^{-1} приписываются расщепленным вырожденным деформационным модам SO_4 -тетраэдров. В спектральной области ниже 300 см^{-1} зарегистрированы линии рассеяния, соответствующие трансляциям катионов и решеточным модам.

Полученный мёссбауэровский спектр (рис. 3) аналогичен спектру изученного нами ранее кокимбита [Гриценко и др., 2023] и может быть удовлетворительно описан одиночной уширенной лоренцевой линией с параметрами: $^{57}\text{Fe}IS_{\alpha\text{-Fe}} = 0.45(1) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $FWHM = 0.63(2) \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$, $\chi^2 = 1.2$. В структуре паракокимбита железо находится в пяти кристаллографически неэквивалентных позициях [Robinson, Fang, 1971; Yang, Giester, 2018]; однако, среднее межатомное расстояние $\text{Fe}-\text{O}$ для каждой из них составляет около 1.98 Å, что позволяет объяснить присутствие в спектре лишь одной линии [Dedushenko, Perfiliev, 2022]. Измеренный изомерный сдвиг соответствует интервалу значений, обычно наблюдаемых для октаэдрических кислородных полиэдров трехвалентного железа $[\text{Fe}^{3+}\text{O}]^{9-}$.

Полученные термогравиметрические кривые приведены на рис. 4. Образец не содержал физически адсорбированной воды, так как вплоть

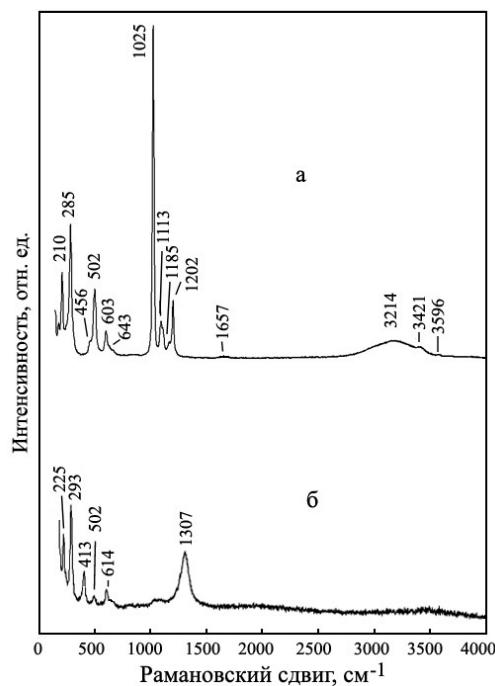


Рис. 2. КР-спектры изученного образца: а – спектр паракокимбита (диаметр лазерного пятна 20 мкм при 10-кратном увеличении, накопление сигнала 2 с, усреднение по 20 экспозициям), б – спектр продукта нагревания до 1430 °C (диаметр лазерного пятна 20 мкм при 40-кратном увеличении, накопление сигнала 3 с, усреднение по 100 экспозициям).

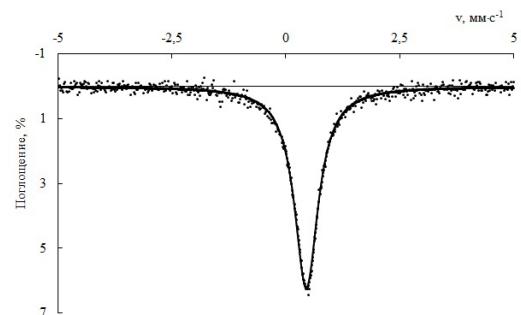


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр при комнатной температуре изученного паракокимбита.

до 120 °C не была зафиксирована потеря массы. При повышении температуры кривая ТГА демонстрирует три этапа потери массы изучаемым минералом. Первые два неразделимых этапа в интервале температур от 120 до 450 °C с максимумами на кривой ДТГ при $t = 157.5$ и 251.0 °C относятся к процессу дегидратации паракокимбита (29.10 %), третья ступень в диапазоне температур 550–1100 °C соответствует десульфатизации ми-

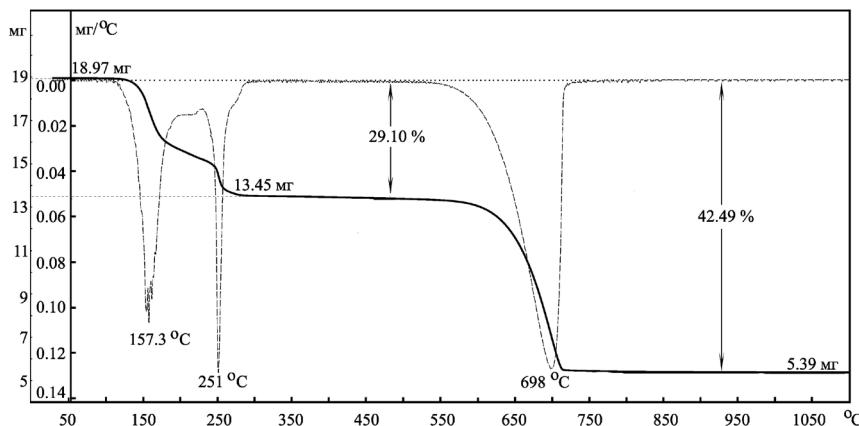


Рис. 4. Кривые ТГА (сплошная линия) и ДТГ (пунктирная линия) изученного паракокимбита.

нерала (42.49 %). В работе [Abdulina et al., 2025] при изучении термического поведения кокимбита было установлено образование промежуточной микаситподобной фазы состава $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, которая стабильна до 575 °C с последующими десульфатизацией и образованием гематита.

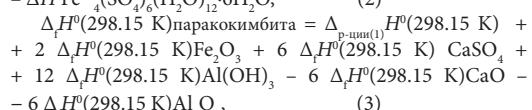
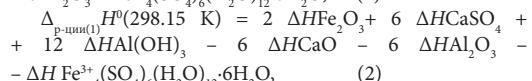
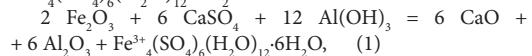
Приведенный на рис. 16 ИК-спектр продукта разложения образца, прогретого до 1430 °C, демонстрирует полные дегидратацию и десульфатизацию паракокимбита и образование новой фазы – гематита. КР-спектр образца, нагретого до 1430 °C (рис. 2б), аналогичен спектру гематита с характерной для него интенсивной широкой линией рассеяния с максимумом при 1307 cm^{-1} , соответствующей двухмагнонной mode.

По результатам электронно-зондовых измерений в трех точках изученный паракокимбит имеет следующие средние значения содержания основных компонентов, мас. %: 28.04 Fe_2O_3 , 0.11 Al_2O_3 , 42.81 SO_3 , $\Sigma = 70.96$. Значение содержания триоксида серы близко к значению, полученному методом термогравиметрического анализа (42.49 %). Расчет химической формулы проведен на $\Sigma(4\text{Fe} + 6\text{S}) = 10$, при этом содержание воды получено из данных термогравиметрии. Химическая формула изученного паракокимбита $(\text{Fe}_{3.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 4.00}(\text{SO}_4)_{6.00} \cdot 18.1\text{H}_2\text{O}$ близка к идеализированной формуле паракокимбита $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, рекомендованной Международной минералогической ассоциацией (IMA, list of minerals, 2024). Расчет термодинамических констант был выполнен на идеализированную формулу.

На основании восьми проведенных на микрокалориметре Кальве экспериментов по растворению природного образца было рассчитано среднее значение величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{расч}} H^0(973 \text{ K})]$ для паракокимби-

та состава $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которое составило $1282.0 \pm 10.0 \text{ кДж/г} = 1441.0 \pm 11.2 \text{ кДж/моль}$ ($M = 1124.04 \text{ г/моль}$); погрешности определены с вероятностью 95 %.

С использованием полученных калориметрических данных по реакции (1) и уравнениям (2) и (3) было рассчитано значение энталпии образования из элементов паракокимбита $\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



где $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{расч}} H^0(973 \text{ K})]$ – термохимические данные для изученного минерала, оксида железа, оксида и гидроксида алюминия, оксида и сульфата кальция и $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ – энталпии образования компонентов реакции (1) (табл. 2). Рассчитанное по экспериментальным результатам микрокалориметрии Кальве значение $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ паракокимбита, равное $-10664 \pm 34 \text{ кДж/моль}$, отличается с учетом погрешностей на $\approx 31 \text{ кДж/моль}$ ($\approx 0.3\%$) от величины, полученной в [Ackermann et al., 2009] методом кислотной калориметрии для синтезированного водного сульфата железа $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($-10590.8 \pm 8.4 \text{ кДж/моль}$), и от оценки этой величины ($-10576.4 \text{ кДж/моль}$), полученной в [Hemingway et al., 2002]. Результаты упомянутых работ также не согласуются друг с другом.

Оценка значения стандартной энтропии паракокимбита (табл. 3), необходимого для расчета энергии Гиббса образования, была проведена по

Таблица 2. Термохимические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энталпии образования паракокимбита

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{расч}}H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_fH^0(298.15\text{ K})^a$
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^b	635.1 ± 0.9
Fe ₂ O ₃ (гематит)	171.6 ± 1.9^b	826.2 ± 1.3
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
Al(OH) ₃ (глибсит)	172.6 ± 1.9^b	1293.1 ± 1.2
CaSO ₄ (ангидрит)	131.3 ± 1.6^c	1434.5 ± 1.5

Примечания.

^a Справочные данные [Robie, Hemingway, 1995].

^{b-c} Рассчитано с использованием справочных данных по [$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K})$] [Robie, Hemingway, 1995] и экспериментальных данных по $\Delta_{\text{расч}}H^0(973\text{ K})$: CaO [Киселева и др., 1979], Fe₂O₃ [Киселева, 1976], Al₂O₃ [Ogorodova et al., 2003], CaSO₄ [Котельников и др., 2000].

^d По данным [Огородова и др., 2011].

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

$-\Delta_fH^0(298.15\text{ K})^b$, кДж/моль	$S^0(298.15\text{ K})^b$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_fS^0(298.15\text{ K})^c$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_fG^0(298.15\text{ K})^d$, кДж/моль
10664 ± 34	1298	5663	8976 ± 34

Примечания.

^a Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

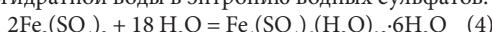
^b Получено в настоящей работе методом калориметрии растворения.

^c Оценено в настоящей работе.

^d Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15\text{ K})$ элементов, входящих в состав минерала [Robie, Hemingway, 1995].

^e Рассчитано по формуле $\Delta_fG^0 = \Delta_fH^0 - T \cdot \Delta_fS^0$.

уравнению (4) с использованием вклада кристаллогидратной воды в энтропию водных сульфатов.



Для этого были рассчитаны значения энтропийных вкладов воды в стандартную энтропию минералов $S^0(298.15\text{ K})$ с учетом значений энтропий водосодержащих сульфатов и их безводных форм: CaSO₄·2H₂O – 43.2 Дж/(моль·К), CuSO₄·5H₂O – 38.3 Дж/(моль·К), NiSO₄·6H₂O – 38.9 Дж/(моль·К), NiSO₄·7H₂O – 39.6 Дж/(моль·К), MgSO₄·7H₂O – 40.1 Дж/(моль·К), Na₂SO₄·10H₂O – 44.2 Дж/(моль·К). Требуемые для проведенного расчета данные по энтропии перечисленных водосодержащих сульфатов, их безводных форм, как и сульфата железа Fe₂(SO₄)₃, были заимствованы из [Robie, Hemingway, 1995]. С учетом среднего значения, равного 40.7 Дж/(К·моль), для парако-

кимбита было получено значение стандартной энтропии $S^0(298.15\text{ K}) = 1298.2 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

Заключение

Физико-химическое исследование водных сульфатов железа имеет практическую значимость в связи с их существенной ролью в процессе выветривания горных пород, содержащих значительное количество сульфидных минералов (пириита, марказита или пирротина). При взаимодействии сульфидов железа с водой и кислородом воздуха происходит образование водорастворимых сульфатов и серной кислоты [Jerz, Rimstidt, 2003; Gerding et al., 2021], оказывающей разрушающее воздействие на окружающие горные породы, при этом происходит вынос металлов (в том числе и токсичных) кислыми дренажными растворами (кислотный дренаж пород, рудников, отвалов и шахт) и загрязнение почвы и водоемов, что представляет собой экологическую опасность при хозяйственном использовании этих территорий [Buzatu et al., 2016; Nieva et al., 2021].

Термодинамическое моделирование процессов в системе вода – порода может способствовать решению проблем, связанных с загрязнением окружающей среды в процессе кислотного дrenaажа пород. В работе [Hemingway et al., 2002] была проведена оценка термодинамических свойств ряда растворимых водных сульфатов железа в степени окисления 2+ и 3+ с целью возможного использования этих данных для моделирования процессов природного кислотного дренажа. В настоящей и в более ранней [Гриценко и др., 2023] наших работах на основании экспериментальных термохимических исследований были получены термодинамические данные для кокимбита, алюминококимбита и паракокимбита, которые могут быть использованы для моделирования процессов, происходящих в зоне окисления сульфидных месторождений, и тем самым способствовать решению экологических задач по рациональному природопользованию.

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.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова по государственным темам: «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения», № ЦИТИС 121061600049-4, «Новые минералы

и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии», № ЦИТИС ААА-А-А16-116033010121-7, и в рамках государственного задания Минмузея РАН по госбюджетной теме FMWF-2025-0003 № 1024031900273-2 «Видовое и химическое разнообразие минералов и их парагенезисов в земных объектах и в метеоритном веществе».

Список литературы:

- Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Косова Д.А., Дедушенко С.К., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. Термодинамические свойства кокимбита и алюминокимбита // Геохимия. 2023. Т. 68. № 5. С. 1–7.
- Киселева И.А. Термодинамические свойства и устойчивость пиропа // Геохимия. 1976. № 6. С. 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. Термохимическое исследование системы CaO–MgO–SiO₂ // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811–1825.
- Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. Экспериментальное изучение твердого раствора целестин–барит // Геохимия. 2000. № 12. С. 1286–1293.
- Левин Д.М., Дедушенко С.К. Программа для ЭВМ «Happy Sloth». Реестр программ для ЭВМ. № 2016660090. www.happysloth.ru.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридов Э.М. Калориметрическое определение энталпии образования пирофилита // Журнал физической химии. 2011. № 9. С. 1609–1611.
- Abdulina V.R., Borisov A.S., Siidra O.I., Ginga V.A., Sanchez N., Setzer A., Holzheid A. Structural behavior and magnetic properties of coquimbite AlFe³⁺₃[SO₄]₆(H₂O)₁₂·6H₂O over a wide temperature range // American Mineralogist. 2025. Vol. 110. P. 1815–1824.
- Ackermann S., Lazić B., Armbruster T., Doyle S., Grevel K.-D., Majzlan J. Thermodynamic and crystallographic properties of kornelite [Fe₂(SO₄)₃·7.75H₂O] and paracoquimbite [Fe₂(SO₄)₃·9H₂O] // American Mineralogist. 2009. Vol. 94. P. 1620–1628.
- Buzatu A., Dill H.G., Buzgar N., Damian G., Maftei A.E., Apopei A.I. Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) – Acid mine drainage and climatological approach // Science of the Total Environment 2016. Vol. 542. P. 629–641.
- Dedushenko S.K., Perfiliev Yu.D. On the correlation of the ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shift and some structural parameters of a substance // Hyperfine Interactions. 2022. Vol. 243. No 15.
- Fang J.H., Robinson P.D. Crystal structure and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. I. The crystal structure of coquimbite // American Mineralogist. 1970. Vol. 55. P. 1534–1540.
- Gerding J., Novoselov A.A., Morales J. Climate and pyrite: Two factors to control the evolution of abandoned tailings in Northern Chile // Journal of Geochemical Exploration. 2021. Vol. 221. No 106686.
- Giester G., Miletich R. Crystal structure and thermal decomposition of the coquimbite type compound Fe³⁺₂(SO₄)₃·9H₂O // Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte. 1995. S. 211–223.
- Hide B.C., King P.L., Dyar M.D., Spilde M.N., Ali A.-M.S. Methods to analyze metastable and microparticulate hydrated and sulfate minerals // American mineralogist. 2011. Vol. 96. P. 1856–1869.
- Jerz J.K., Rimstidt J.D. Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact // American Mineralogist. 2003. Vol. 88. P. 1919–1932.
- Ling Z.C., Wang A. A Systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars // Icarus. 2010. Vol. 209. P. 422–431.
- Majzlan J., Dordević T., Kolitsch U. Hydrogen bonding in coquimbite, nominally Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, and the relationship between coquimbite and paracoquimbite. // Mineralogy and Petrology. 2010. Vol. 100. P. 241–248.
- Mauro D., Biagioli C., Pasero M., Skogby H., Zaccarini F. Redefinition of coquimbite, AlFe₃(SO₄)₆(H₂O)₁₂·6H₂O // Mineralogical Magazine. 2020. Vol. 84. P. 275–282.
- 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.
- Nieva N.E., Garcia M.G., Borgnino L., Borda L.G. The role of efflorescent salts associated with sulfide-rich mine wastes in the short-term cycling of arsenic: Insights from XRD, XAS, and μ-XRF studies // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 404. No 124158.
- 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.
- Robinson P.D., Fang J.H. Crystal structure and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. II. The crystal structure of paracoquimbite // American Mineralogist. 1971. Vol. 56. P. 1567–1572.
- Yang Z., Giester G. Structure refinement of coquimbite and paracoquimbite from the Hongshan Cu-Au deposit, NW China // European Journal of Mineralogy. 2018. Vol. 30. P. 849–858.