

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАТРИЕВЫХ И НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВ

© 2019 г. Л. П. Огородова<sup>а,\*</sup>, И. А. Киселева<sup>а</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>а</sup>, Ю. Д. Гриценко<sup>а</sup>,  
И. А. Брызгалов<sup>а</sup>, Л. В. Мельчакова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Геологический факультет  
Россия, 119234 Москва, Ленинские горы, 1  
\*e-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 17.01.2018 г.

После доработки 18.04.2018 г.

Принята к публикации 20.04.2018 г.

Проведено термохимическое изучение шести природных натриевых и натриево-кальциевых амфиболов методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Тиана-Кальве. Получены энтальпии образования из элементов для арфведсонитов:  $K_{0.5}(Na_{1.5}Ca_{0.5})(Mg_{4.0}Fe_{0.9}^{3+}Al_{0.1})[Si_{8.0}O_{22}](OH)_2$  (Инаглинский массив, Центральный Алдан, Россия) ( $-11626.6 \pm 8.9$  кДж/моль),  $(Na_{0.5}K_{0.1})(Na_{1.6}Ca_{0.4})(Mg_{3.6}Fe_{0.4}^{2+}Fe_{0.8}^{3+}Al_{0.2})[Si_{8.0}O_{22}](OH)_2$  (Хибинский массив, Кольский полуостров, Россия) ( $-11520.8 \pm 14.6$  кДж/моль) и  $(Na_{0.7}K_{0.3})Na_{2.0}(Fe_{4.0}^{2+}Fe_{0.6}^{3+}Mn_{0.1}Ti_{0.1}Al_{0.2})[Si_{8.0}O_{22}](OH)_2$  (Катугинское месторождение, Забайкалье, Россия) ( $-11384.7 \pm 17.1$  кДж/моль); для рибекитов:  $Na_{2.0}(Mg_{2.5}Fe_{0.5}^{2+}Fe_{1.5}^{3+}Al_{0.5})Si_8O_{22}(OH)_2$  (месторождение Кумула, Центральный Казахстан) ( $-10791.0 \pm 10.1$  кДж/моль) и  $Na_{2.0}(Mg_{0.9}Fe_{2.1}^{2+}Fe_{1.9}^{3+}Al_{0.1})[Si_8O_{22}](OH)_2$  (Кривой Рог, Украина) ( $-10260.8 \pm 10.9$  кДж/моль) и рихтерита  $(Na_{0.7}K_{0.3})(Ca_{1.2}Na_{0.8})(Mg_{4.6}Fe_{0.4}^{2+})[Si_{7.8}Al_{0.2}O_{22}](OH)_2$  (Ковдорский массив, Кольский полуостров, Россия) ( $-12154.2 \pm 9.7$  кДж/моль). Оценены значения стандартных энтропий, энтальпий и энергий Гиббса образования амфиболов теоретических составов – конечных членов изоморфных рядов: арфведсонит – магнезиоарфведсонит, рибекит – магнезиорибекит и рихтерит – феррорихтерит.

**Ключевые слова:** микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, амфибол, арфведсонит, рихтерит, рибекит

**DOI:** 10.31857/S0016-7525645520-528

### ВВЕДЕНИЕ

Натриево-кальциевые и натриевые моноклинные (структурный тип C2/m) амфиболы распространены в магматических, метаморфических и метасоматических горных породах; они образуются в широком диапазоне температур, давлений и составов минералообразующей среды. Наиболее важными среди них являются арфведсонит, рибекит, глаукофан и рихтерит. В соответствии с рекомендациями Международной минералогической ассоциации (Hawthorne et al., 2012), общая формула минералов амфиболовой группы имеет вид:  $AB_2C_5T_8O_{22}W_2$ , где  $A = \square, Na, K, Ca, Pb, Li$ ;  $B = Na, Ca, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Li$ ;  $C = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Li$ ;  $T = Si, Al, Ti^{4+}, Be$ ;  $W = (OH), F, Cl, O^{2-}$ . В натриево-кальциевых и натриевых амфиболах проявляется как изовалентный,

так и гетеровалентный изоморфизм:  $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ ,  $\square + Ca^{2+} \rightarrow Na^+ + Na^+$ ;  $Ca^{2+} + Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+} + Na^+$ . В связи с этим природные амфиболы, как правило, являются сложными поликомпонентными твердыми растворами. Так, среди натриево-кальциевых амфиболов процессы изовалентного изоморфизма приводят к образованию ряда твердых растворов составов: рихтерит  $Na(NaCa)Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$  – феррорихтерит  $Na(NaCa)Fe_5^{2+}[Si_8O_{22}](OH)_2$ , среди натриевых амфиболов наиболее распространены твердые растворы ряда: арфведсонит  $NaNa_2(Fe_4^{2+}Fe^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$  – магнезиоарфведсонит  $NaNa_2(Mg_4Fe^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$  – экерманит  $NaNa_2(MgAl)[Si_8O_{22}](OH)_2$  – ферроэкерманит  $NaNa_2(Fe_4^{2+}Al)[Si_8O_{22}](OH)_2$ , а также рибекит  $\square Na_2(Fe_3^{2+}Fe^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$  – магнезиорибекит  $\square Na_2(Mg_3Fe_2^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$ , глаукофан  $\square Na_2(Mg_3Al_2)[Si_8O_{22}](OH)_2$  –

ферроглаукофан  $\square\text{Na}_2(\text{Fe}_3^{2+}\text{Al}_2)[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ . В связи с гетеровалентными замещениями в природных амфиболах, обогащенных железом, возможно образование твердых растворов составов рибекит – арфведсонит, с повышением содержания магния в минерализующих растворах – образование твердых растворов ряда рибекит – арфведсонит – экерманит – магнезиорибекит. Среди щелочных амфиболов встречаются различные волокнистые разновидности, называемые амфиболовыми асбестами и являющиеся ценным промышленным сырьем. Некоторые из них имеют собственные названия: так, волокнистая разновидность рибекита – крокидолит, магнезиорибекита – родусит. Волокнистые амфиболы обладают значительной устойчивостью к щелочным и кислотным средам, изоляционными и сорбционными свойствами, высокой теплостойкостью и в настоящее время активно разрабатываются и успешно синтезируются.

В связи со сложностью составов амфиболов экспериментальные исследования термодинамических свойств этих минералов крайне ограничены и проводились преимущественно на более простых по составу синтезированных образцах, часто содержащих, например, фтор вместо группы (ОН), которая обычно преобладает в природных амфиболах. Кроме того, синтезированные амфиболы не всегда являются хорошим аналогом природных образцов из-за своей высокой степени разупорядочения. Наиболее термодинамически охарактеризованным минералом из щелочных амфиболов является глаукофан. В работах (Likhoydov et al., 1982; Robie et al., 1991) была определена величина его стандартной энтропии на основании измерений низкотемпературной теплоемкости природного глаукофана; значения энтальпии и энергии Гиббса образования получены из результатов изучения равновесий с его участием (Gillet et al., 1989; Holland, Powell, 1990; Holland, Powell, 1998; Holland, Powell, 2011; Corona, Jenkins, 2007; Corona et al., 2013) или оценены различными способами (Каржавин, 1991; Valero et al., 2012). К.О. Беннигтоном с соавторами (Bennington et al., 1978) методом кислотной калориметрии растворения определена энтальпия образования волокнистой разновидности рибекита – крокидолита. Термодинамические свойства [ $S^\circ(298.15\text{ K})$ ,  $\Delta_f H_{el}^\circ(298.15\text{ K})$  и  $\Delta_f G_{el}^\circ(298.15\text{ K})$ ] арфведсонита и рибекита оценены в работах (Miyano, Klein, 1983; Valero et al., 2012) и рассчитаны из данных по равновесиям (Holland, Powell, 1998; Holland, Powell, 2011). По результатам изучения синтезированного твердого раствора тремолит – рихтерит методом

расплавной калориметрии растворения оценена энтальпия образования рихтерита (Pawley et al., 1993). Таким образом, данные по термодинамическим характеристикам магнезиальных и железистых разновидностей арфведсонитов, рибекитов и рихтеритов немногочисленны и получены главным образом расчетными или оценочными методами.

Настоящая работа представляет результаты первого калориметрического определения энтальпий образования природных натриевых и натриево-кальциевых амфиболов и является продолжением экспериментальных термодинамических исследований природных амфиболов, начатых с кальциевых (Огородова и др., 2017а) и магнезиально-железистых (Огородова и др., 2017б) разновидностей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Характеристика образцов

Было изучено шесть образцов природных амфиболов:

образец I из щелочных пегматитов Инаглинского массива (Центральный Алдан, Россия) представлен призматическими кристаллами темно-зеленого цвета размером до 1 см;

образец II из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия) представлен крупными призматическими кристаллами от темно-зеленого до черного цвета;

образец III из арфведсонит-рибекитовых пород Катугинского редкометалльного месторождения (Забайкалье, Россия) представлен крупными (размером до нескольких см) шестоватыми агрегатами черного цвета;

образец IV из зон амфиболизации в железорудных толщах месторождения Кумула (Центральный Казахстан) представлен грубоволокнистыми параллельно шестоватыми агрегатами серо-голубоватого цвета;

образец V из рибекитовых сланцев Кривого Рога (Украина) представлен параллельно-шестоватыми агрегатами черного цвета;

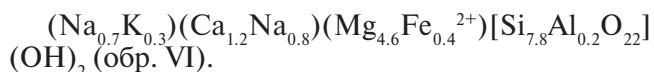
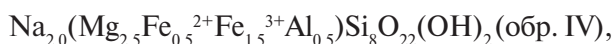
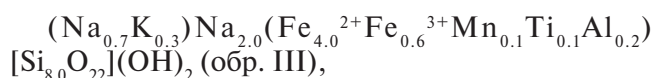
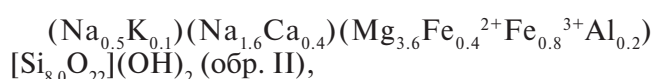
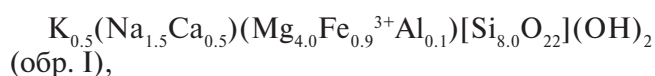
образец VI из флогопитоносных пород Ковдорского массива (Кольский полуостров, Россия) представлен прозрачными светло-зеленого цвета игольчатыми кристаллами размером до 1–1,5 см.

Образец III любезно предоставлен профессором кафедры минералогии Э.М. Спиридоновым;

остальные образцы – из учебной коллекции кафедры минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

*Химический анализ* образцов I и II выполнен на кафедре минералогии геологического факультета МГУ на микроанализаторе Camebax SX-50 (Самеба, Франция). Рабочий режим: ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток зонда – 30 нА. Образцы III, IV и V проанализированы в Минералогическом музее имени А.Е. Ферсмана РАН с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax-microbeam (Франция) с энергодисперсионным Si(Li)-детектором и системой анализа INCA Energy Oxford; ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 30 нА. Образец VI исследован на кафедре петрологии геологического факультета МГУ с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с комбинированной системой на основе энергодисперсионного спектрометра Inca Energy-350.

Состав исследованных амфиболов приведен в табл. 1. Оценка соотношения двух- и трехвалентного железа проведена по методике, предложенной Дж. Шумахером (Шумахер, 1998). Химические формулы, рассчитанные на 46 зарядов, имеют вид:



По составу в соответствии с современной номенклатурой амфиболов (Hawthorne et al., 2012) изученные образцы I и II могут быть отнесены к магнезиоарфведсонитам; образец III – к арфведсониту, образец IV – к магнезиорибекиту, образец V – к рибекиту, образец VI – к рихтериту.

*Рентгенографическая диагностика* образцов выполнена на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $CoK\alpha_1$ -излучение ( $\lambda = 0,178897\text{\AA}$ ). Сбор данных осуществлен в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял  $5^\circ$  по углу  $2\theta$  с шириной канала  $0.02^\circ$ . Полученные результаты согласуются с данными порошковой базы данных ICDD (2013) и соответствуют моноклинным амфиболом: образцы I, II и III – арфведсониту, образцы IV и V – рибекиту, образец VI – рихтериту.

*ИК-спектроскопическое исследование* проведено на фурье-спектрометре «ФСМ-1201» (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000  $cm^{-1}$  с точностью определения частот  $\pm 2 cm^{-1}$  в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе; образцы приготовлены в виде суспензии в вазелиновом масле.

Натриевые и натриево-кальциевые амфиболы, относящиеся к моноклинной сингонии, характеризуются большим разнообразием катионного состава с постепенными непрерывными переходами внутри изоморфных рядов и между ними. В связи с этим их спектры инфракрасного поглощения (рисунок) сходны по общему профилю, но имеют индивидуальные особенно-

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) изученных амфиболов

| Оксиды                         | Обр. I | Обр. II | Обр. III | Обр. IV | Обр. V  | Обр. VI |
|--------------------------------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|
| Na <sub>2</sub> O              | 5.78   | 7.19    | 8.72     | 6.89    | 6.72    | 5.49    |
| K <sub>2</sub> O               | 3.32   | 1.53    | 1.82     | 0.14    | 0.07    | 2.28    |
| CaO                            | 4.85   | 3.64    | не/обн.  | 0.71    | 0.19    | 7.54    |
| MgO                            | 19.24  | 16.57   | не/обн.  | 11.64   | 3.93    | 22.07   |
| MnO                            | 0.16   | 0.24    | 0.50     | не/обн. | не/обн. | 0.01    |
| FeO                            | 6.98   | 10.55   | 34.33    | 20.91   | 35.77   | 2.69    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.98   | 1.68    | 1.26     | 2.85    | 0.76    | 1.17    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.47   | 1.44    | 0.82     | не/обн. | не/обн. | 0.48    |
| SiO <sub>2</sub>               | 56.00  | 54.68   | 51.24    | 55.19   | 50.21   | 56.26   |

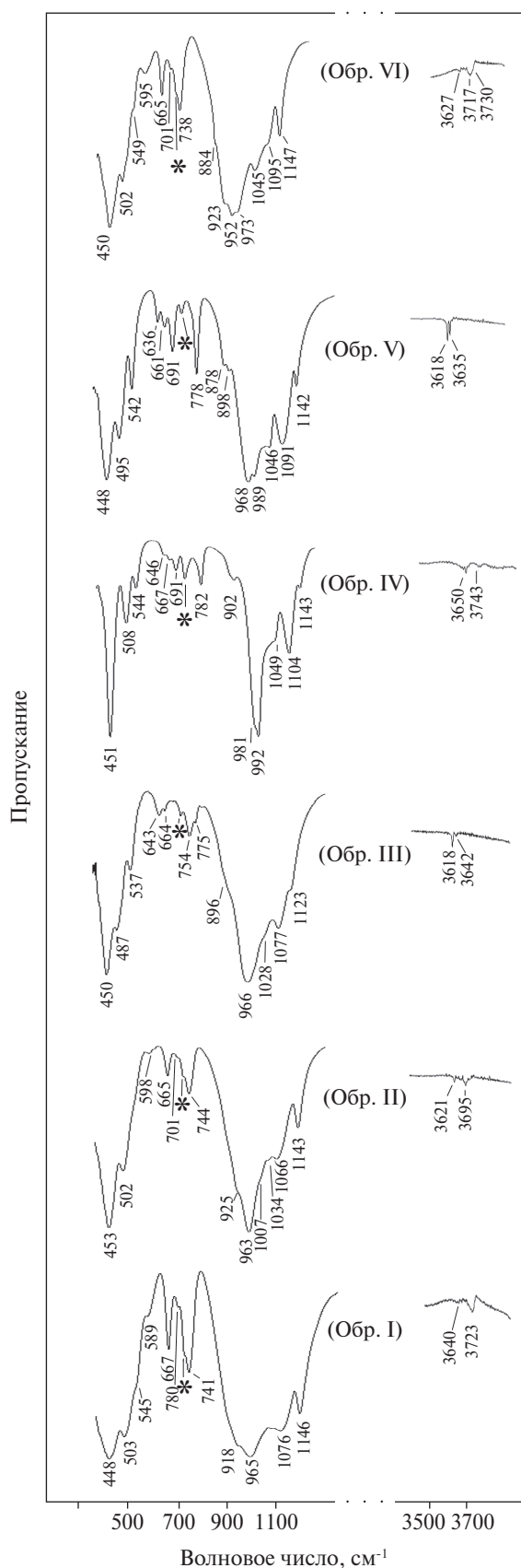


Рис. Спектры ИК-поглощения изученных амфиболов.  
\* – полоса поглощения вазелинового масла.

сти в форме профиля отдельных спектральных областей. Высоочастотная область спектров 3600–3750 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп, представлена двумя-тремя слабоинтенсивными полосами поглощения, частоты которых варьируют в зависимости от заполнения октаэдрических [M(1) и M(3)] позиций. В спектральной области 800–1200 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентным колебаниям O-Si-O (O-Al-O) с немостиковым кислородом, зарегистрирована широкая полоса поглощения сложной формы, в контуре которой выделяется от четырех (обр. I) до семи (обр. V и VI) спектральных компонент. Область от ~580 до 800 см<sup>-1</sup>, приписываемая поглощению деформационными колебаниями Si-O-Si (Al-O-Si) с мостиковым кислородом, характеризуется набором из четырех спектральных компонент с различными относительными интенсивностями. Низкочастотная область 400–580 см<sup>-1</sup> соответствует поглощению трансляционными колебаниями катионов, занимающих не тетраэдрические позиции в структуре. С учетом спектральных особенностей исследованные образцы могут быть идентифицированы согласно, (Chukanov, 2014; Chukanov, Chervonnyi, 2016), как: образцы I и II – магнезиоарфведсонит (спектр № Sib6, Ильмены, Южный Урал, Россия), образец III – арфведсонит (№ Sib5, Ловозеро, Карелия, Россия), образец IV – магнезиорибекит (№ Sib52, Онежское озеро, Карелия, Россия), образец V – рибекит (№ Sin147, Трансвааль, ЮАР), образец VI – рихтерит (№ Sib65, Верmland, Швеция).

**Термохимическое исследование**

Термохимическое изучение природных амфиболов проведено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве «Сетарам» (Франция). Энтальпии образования минералов были получены методом расплавной калориметрии растворения, на основании термохимического цикла, использованного нами ранее для определения энтальпий образования железистого биотита (Огородова и др., 2005) и аннита (Огородова и др., 2009), содержащих в своем составе значительное количество двухвалентного железа. Эксперименты проводили следующим образом: образцы массой 2–12 (±2·10<sup>-3</sup>) мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель состава 2PbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, находящийся в калориметре при T = 973 K в атмосфере воздуха; измеряемый тепловой эффект включал помимо приращения энтальпии вещества и энтальпии его растворения также энтальпию окисления содер-

**Таблица 2.** Экспериментальные данные по растворению природных амфиболов

| Номер образца | M, г/моль | $\Delta H^a$                   |               |
|---------------|-----------|--------------------------------|---------------|
|               |           | Дж/г                           | кДж/моль      |
| I             | 834.95    | 1105.6 ± 10.7 (7) <sup>b</sup> | 923.1 ± 8.9   |
| II            | 838.82    | 1053.9 ± 22.1 (7)              | 884.0 ± 18.6  |
| III           | 923.56    | 625.2 ± 20.3 (9)               | 577.4 ± 18.7  |
| IV            | 842.62    | 706.8 ± 13.4 (6)               | 595.6 ± 11.32 |
| V             | 904.63    | 685.8 ± 11.9 (8)               | 620.4 ± 10.8  |
| VI            | 838.92    | 1150.4 ± 12.7 (8)              | 965.1 ± 10.6  |

Примечания. <sup>a</sup> –  $\Delta H = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ К})]$  для образца I и  $\Delta H = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{окисл.}} H^0(973 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ К})]$  для остальных образцов.  
<sup>b</sup> – Погрешности определены с вероятностью 95%, в скобках приведено количество проведенных измерений.

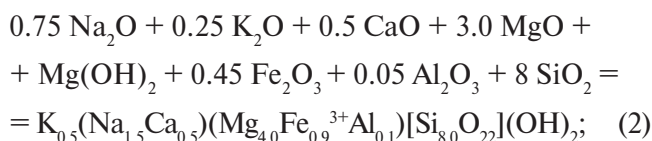
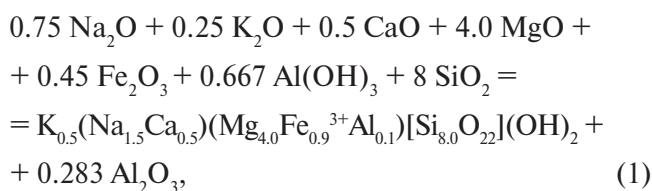
жащегося в амфиболе двухвалентного железа:  $\Delta H = H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{окисл.}} H^0(973 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ К})$ . При проведении 6–8 экспериментов в порции расплава массой 30–35 г соотношение растворенное вещество – растворитель соответствовало бесконечно разбавленному раствору с энтальпией смешения, близкой к нулю. Калибровку прибора осуществляли по приращению энтальпии эталонного вещества – платины, необходимые термодимические данные для которой заимствовали из (Robie, Hemingway, 1995). Полученные результаты приведены в табл. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

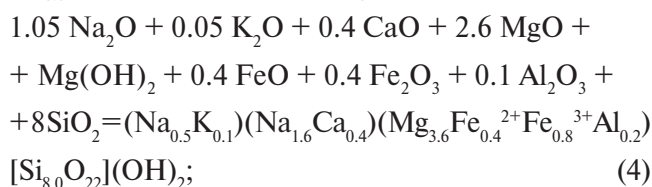
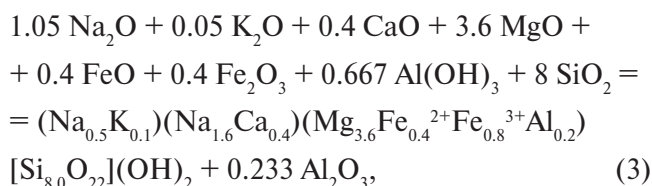
### Энтальпии образования природных амфиболов

Значения стандартных энтальпий образования изученных амфиболов из элементов были рассчитаны на основании экспериментальных данных по растворению (табл. 2), реакций (1)–(12), уравнений (13) и (14).

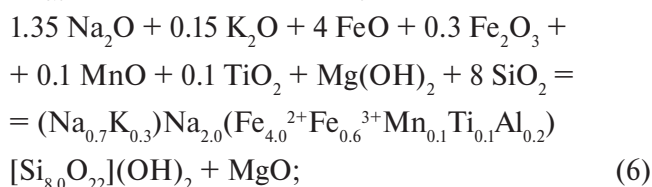
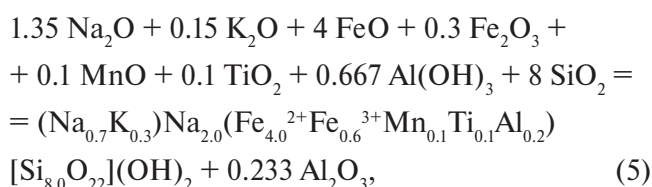
Для образца I:



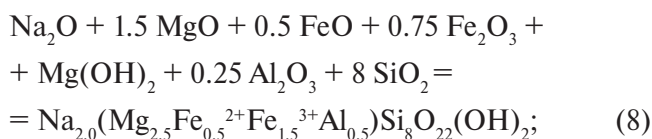
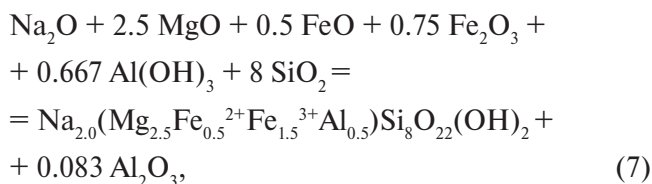
для образца II:



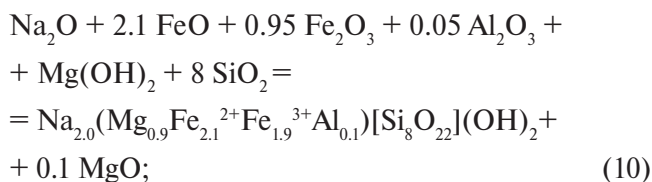
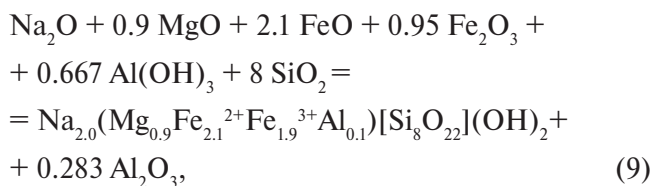
для образца III:



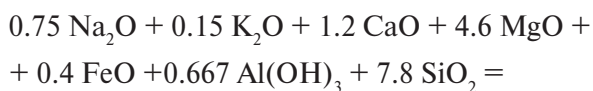
для образца IV:

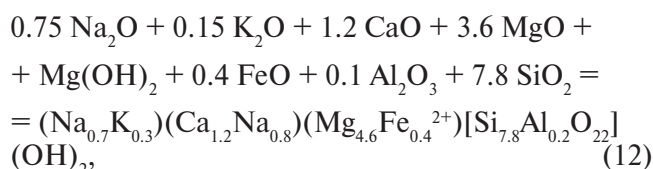
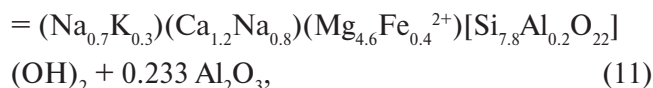


для образца V:



для образца VI:





$$\Delta_{\text{р-ций}(1-12)} H^0(298.15 \text{ K}) = \Sigma \Delta H_{\text{компл}_i} - \Delta H_{\text{амфибола}}, \quad (13)$$

$$\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})_{\text{амфибола}} = \Delta_{\text{р-ций}(1-12)} H^0(298.15 \text{ K}) + \Sigma \Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})_{\text{компл}_i}, \quad (14)$$

где  $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$  – калориметрические данные, полученные в настоящей работе для образца I, и  $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{окисл.}} H^0(973 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$  – для остальных изученных образцов,  $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$  – имеющиеся термодинамические данные для составляющих оксидов и гидроксидов (табл. 3); необходимые для расчетов значения  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$  оксидов и гидроксидов приведены в той же таблице. Полученные значения  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$  изученных натриевых и натриево-кальциевых амфиболов представлены в табл. 4.

### Термодинамические свойства амфиболов теоретического состава

Энтальпии образования из элементов крайних членов арфведсонит–магнезиоарфведсонит, рибекит–магнезиоарфведсонит и рихтерит–феррорихтерит изоморфных серий (табл. 5) были получены на основании экспериментальных данных по растворению изученных природных амфиболов близких составов. Для этого результаты калориметрических определений были пересчитаны на молекулярные массы амфиболов теоретических составов. Расчет значений  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$  проводили по уравнениям, аналогичным (1–14).

Отсутствующие в литературе значения их стандартных энтропий были оценены с использованием величины  $S^0(298.15 \text{ K})$  ( $541.2 \pm 3.0 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})$ ), полученной из результатов измерения низкотемпературной теплоемкости натриевого амфибола – глаукофана  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (Robie et al., 1991). Расчет выполняли по аддитивной схеме с использованием предложенного в (Holland, 1989) метода оценки энтропий силикатов с помощью значений энтропийных вкладов оксидов ( $S-V$ ) с уче-

**Таблица 3.** Термодинамические данные, используемые в расчетах энтальпий образования амфиболов (кДж/моль)

| Компонент                                | $\Delta H^a$        | $-\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})^b$ |
|--|---------------------|--|
| $\text{Na}_2\text{O}(\text{к.})$         | $-111.8 \pm 0.8^b$  | $414.8 \pm 0.3$                          |
| $\text{K}_2\text{O}(\text{к.})$          | $-193.7 \pm 1.1^b$  | $363.2 \pm 2.1$                          |
| $\text{FeO}(\text{к.})$                  | $-60.5 \pm 2.4^g$   | $272.0 \pm 2.1$                          |
| $\text{MnO}(\text{к.})$                  | $43.1 \pm 0.8^a$    | $385.2 \pm 0.5$                          |
| $\text{CaO}(\text{к.})$                  | $-21.78 \pm 0.29^c$ | $635.1 \pm 0.9$                          |
| $\text{MgO}(\text{периклаз})$            | $36.38 \pm 0.59^*$  | $601.6 \pm 0.3$                          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{гематит})$  | $171.6 \pm 1.9^b$   | $826.2 \pm 1.3$                          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд})$   | $107.38 \pm 0.59^u$ | $1675.7 \pm 1.3$                         |
| $\text{SiO}_2(\text{кварц})$             | $39.43 \pm 0.2^k$   | $910.7 \pm 1.0$                          |
| $\text{TiO}_2(\text{рутил})$             | $54.36 \pm 1.47^l$  | $944.0 \pm 0.8$                          |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{брусит})$  | $111.5 \pm 1.59^m$  | $924.5 \pm 0.4$                          |
| $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{гиббсит})$ | $172.6 \pm 1.9^u$   | $1293.1 \pm 1.2$                         |

Примечания. <sup>a</sup>  $-\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{окисл.}} H^0(973 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$  для  $\text{FeO}(\text{к.})$  и  $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$  для остальных компонентов.

<sup>b</sup> – Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

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

<sup>г</sup> – Рассчитано в (Огородова и др., 2005) с использованием данных по приращению энтальпии  $\text{FeO}(\text{к.})$ , энтальпиям образования  $\text{FeO}(\text{к.})$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{гематит})$  (Robie, Hemingway, 1995) и энтальпии растворения  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{гематит})$  (Киселева, 1976).

<sup>д</sup> – По данным (Fritsch, Navrotsky, 1996).

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

<sup>л</sup> – (Киселева и др., 1979); \* – (Navrotsky, Coons, 1976);

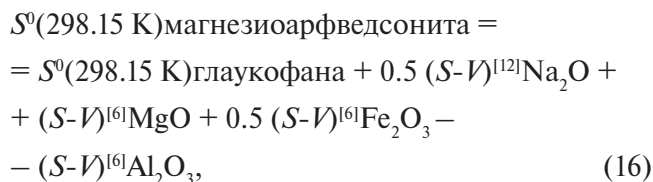
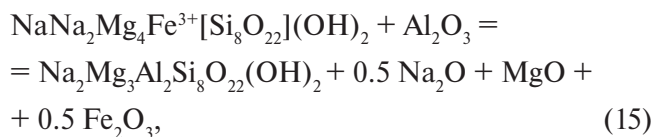
<sup>з</sup> – (Киселева, 1976); <sup>и</sup> – (Ogorodova et al., 2003); <sup>к</sup> – (Киселева и др., 1979).

<sup>л</sup> – По данным (Xirouchakis et al., 1997).

<sup>м</sup> – По данным (Киселева, Огородова, 1983).

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

том координации соответствующих катионов в структуре минерала: например, для магнезиоарфведсонита по реакции (15).



где в квадратных скобках приведены координационные числа катионов в структуре амфибола, значения  $(S-V)$  для оксидов заимствованы из (Holland, 1989).

С использованием полученных в настоящей работе величин  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$  и  $S^0(298.15 \text{ K})$

**Таблица 4.** Энтальпии образования изученных амфиболов (кДж/моль)

| Состав минерала  | Номер реакции, использованной для расчета | $-\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 K) |
|--|---|---------------------------------|
| $K_{0.5}(Na_{1.5}Ca_{0.5})(Mg_{4.0}Fe_{0.9}^{3+}Al_{0.1})[Si_{8.0}O_{22}](OH)_2$ (обр. I)<br>магнезиоарфведсонит                         | (1)                                       | 11615.7 ± 12.6                  |
|  | (2)                                       | 11637.5 ± 12.6                  |
| $(Na_{0.5}K_{0.1})(Na_{1.6}Ca_{0.4})(Mg_{3.6}Fe_{0.4}^{2+}Fe_{0.8}^{3+}Al_{0.2})[Si_{8.0}O_{22}](OH)_2$ (обр. II)<br>магнезиоарфведсонит | (3)                                       | 11509.5 ± 20.6                  |
|  | (4)                                       | 11532.0 ± 20.6                  |
| $(Na_{0.7}K_{0.3})Na_{2.0}(Fe_{4.0}^{2+}Fe_{0.6}^{3+}Mn_{0.1}Ti_{0.1}Al_{0.2})[Si_{8.0}O_{22}](OH)_2$ (обр. III)<br>арфведсонит          | (5)                                       | 10373.2 ± 24.2                  |
|  | (6)                                       | 10396.2 ± 24.2                  |
| $Na_{2.0}(Mg_{2.5}Fe_{0.5}^{2+}Fe_{1.5}^{3+}Al_{0.5})Si_8O_{22}(OH)_2$ (обр. IV)<br>магнезиорибекит                                      | (7)                                       | 10779.4 ± 14.3                  |
|  | (8)                                       | 10802.5 ± 14.3                  |
| $Na_{2.0}(Mg_{0.9}Fe_{2.1}^{2+}Fe_{1.9}^{3+}Al_{0.1})[Si_8O_{22}](OH)_2$ (обр. V)<br>рибекит   | (9)                                       | 10249.5 ± 15.4                  |
|  | (10)                                      | 10272.1 ± 15.4                  |
| $(Na_{0.7}K_{0.3})(Ca_{1.2}Na_{0.8})(Mg_{4.6}Fe_{0.4}^{2+})[Si_{7.8}Al_{0.2}O_{22}](OH)_2$ (обр. VI)<br>рихтерит                         | (11)                                      | 12142.9 ± 13.7                  |
|  | (12)                                      | 12165.4 ± 13.7                  |
|  |   | Среднее: 11626.6 ± 8.9          |
|  |   | Среднее: 11521 ± 15             |
|  |   | Среднее: 11385 ± 17             |
|  |   | Среднее: 10791 ± 10             |
|  |   | Среднее: 10261 ± 11             |
|  |   | Среднее: 12154.2 ± 9.7          |

амфиболов теоретического состава были рассчитаны значения стандартных энергий Гиббса образования этих минералов из элементов (табл. 5).

Определенное в настоящей работе значение  $\Delta_f H_{el}^0$  (298.15 K) рибекита, равно  $-10027.2 \pm$

$12.1$  кДж/моль, согласуется с имеющимися в литературе данными, полученными различными расчетными и оценочными методами [от  $-10024.8$  (Holland, Powell, 2011) до  $-10087.1$  (Valero et al., 2012) кДж/моль]. Рассчитанная нами величина  $\Delta_f G_{el}^0$  (298.15 K) рибекита так-

**Таблица 5.** Термодинамические свойства амфиболов теоретического состава

| Минерал  | $M$ , г/моль | Номер природного образца <sup>a</sup> | $-\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 K), кДж/моль | $S^0$ (298.15 K) <sup>b</sup> , Дж/(К·моль) | $-\Delta_f G_{el}^0$ (298.15 K), кДж/моль |
|--|--------------|---------------------------------------|---|---|---|
| $NaNa_2(Mg_4Fe^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$<br>магнезиоарфведсонит | 832.73       | I                                     | 11494.3 ± 12.6 <sup>b</sup>               | 599.2 ± 3.6                                 | 10773.3 ± 9.0                             |
|  |              |                                       | 11516.7 ± 12.6 <sup>c</sup>               |   |   |
| $NaNa_2(Fe_4^{2+}Fe^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$<br>арфведсонит    | 958.90       | III                                   | Среднее: 11505.5 ± 8.9                    | 659.3 ± 5.1                                 | 9545 ± 18                                 |
|  |              |                                       | 10241.1 ± 24.8 <sup>b</sup>               |   |   |
| $Na_2(Mg_3Fe_2^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$<br>магнезиорибекит     | 841.28       | IV                                    | 10264.6 ± 24.8 <sup>c</sup>               | 568.8 ± 3.5                                 | 9953 ± 10                                 |
|  |              |                                       | Среднее: 10253 ± 18                       |   |   |
| $Na_2(Fe_3^{2+}Fe_2^{3+})[Si_8O_{22}](OH)_2$<br>рибекит        | 935.91       | V                                     | 10665.9 ± 14.4 <sup>b</sup>               | 613.9 ± 4.6                                 | 9321 ± 12                                 |
|  |              |                                       | 10689.5 ± 14.4 <sup>c</sup>               |   |   |
| $Na(NaCa)Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$<br>рихтерит                   | 818.28       | VI                                    | Среднее: 10678 ± 10                       | 589.1 ± 4.2                                 | 11405.9 ± 9.8                             |
|  |              |                                       | 10015.9 ± 17.1 <sup>b</sup>               |   |   |
|  |              |                                       | 10038.4 ± 17.1 <sup>c</sup>               |   |   |
|  |              |                                       | Среднее: 10027 ± 12                       |   |   |
|  |              |                                       | 12145.3 ± 13.6 <sup>b</sup>               |   |   |
|  |              |                                       | 12168.9 ± 13.6 <sup>c</sup>               |   |   |
|  |              |                                       | Среднее: 12157.1 ± 9.7                    |   |   |

Примечания. <sup>a</sup> – Приведены номера изученных природных образцов, экспериментальные данные по растворению которых были использованы для расчета энтальпий образования амфиболов теоретического состава.

<sup>b</sup> – Рассчитано на основании данных по  $S^0$ (298.15 K) природного глаукофана (Robie et al., 1991).

<sup>c</sup> – Рассчитано по реакции с участием гидроксида алюминия.

<sup>r</sup> – Рассчитано по реакции с участием гидроксида магния.

же подтверждает имеющиеся расчетные и оценочные данные (Holland, Powell, 1998; Miyano, Klein, 1983; Valero et al., 2012).

Полученные термодинамические свойства арфведсонита, магнезиоарфведсонита, магнезиорибекита и рихтерита являются первыми определениями и могут быть рекомендованы для включения в базу термодинамических констант минералов.

Представленные в работе термодинамические характеристики натриевых и натриево-кальциевых амфиболов, распространенных практически во всех типах кристаллических горных пород, позволяют значительно уточнить уже установленные границы минеральных равновесий в зависимости от температуры и давления, а также уточнить разработанные ранее и использующиеся в настоящее время минералогические термометры с участием амфиболов различного состава, например, такие как амфибол-биотитовые, амфибол-пироксеновые, амфибол-гранатовые и другие.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Э.М. Спиридонову (МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет) за предоставление образца арфведсонита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каржавин В.К. (1991) Амфиболы: термодинамические свойства. *Геохимия* (12), 1724–1731.
- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пиропа. *Геохимия* (6), 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П. (1983) Об использовании высокотемпературной калориметрии растворения для определения энтальпий образования гидроксилсодержащих минералов (на примере талька и тремолита). *Геохимия* (12), 1745–1755.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>. *Геохимия* (12), 1811–1825.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В. (2005) Термодинамические свойства биотита. *ЖФХ* (9), 1569–1572.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Шурига Т.Н. (2009) Энтальпии образования природных аннита и биотита. *Геохимия* (1), 109–112.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Mel'chakova L.V., Shuriga T.N. (2009) Formation enthalpies of natural annite and biotite. *Geochem. Int.* **47**(1), 105–108.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Брызгалов И.А., Ксенофонов Д.А. (2017а) Термохимическое изучение кальциевых амфиболов. *Геохимия* (9), 824–831.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Vigasina M.F., Mel'chakova L.V., Bryzgalov I.A., Ksenofontov D.A. (2017) Thermodynamic study of calcic amphiboles. *Geochem. Int.* **55**(9), 814–821.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонов Д.А., Брызгалов И.А. (2017б) Термохимическое изучение магнезиально-железистых амфиболов. *Геохимия* (7), 660–665.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Vigasina M.F., Mel'chakova L.V., Ksenofontov D.A., Bryzgalov I.A. (2017) Thermochemical study Mg–Fe amphiboles. *Geochem. Int.* **55**(7), 669–673.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *Журнал физической химии* (9), 1609–1611.
- Шумахер Д.К. (1998) Оценка соотношения двух- и трехвалентного железа в амфиболах по результатам микрорентгеновых анализов. *Записки Всероссийского минералогического общества* (1), 101–109.
- Bennington K.O., Ferrante M.J., Stuve J.M. (1978) Thermodynamic data on the amphibole asbestos minerals amosite and crocidolite. *U.S. Bur. Mines Rept. Inv.* 8265, 30p.
- Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1703 p.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Springer, Cham–Heidelberg–New York–Dordrecht–London, 1109 p.
- Corona J.C., Jenkins D.M. (2007) An experimental investigation of the reaction: glaucophane + 2 quartz = 2 albite + talc. *Eur. J. Mineral* **19**, 147–158.
- Corona J.C., Jenkins D.M., Holland T.J.B. (2013) Constraints on the upper pressure stability of blueschist facies metamorphism along the reaction: glaucophane = talc + 2 jadeite in the Na<sub>2</sub>O–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system. *Am. J. Sci.* **313**(10), 967–995.
- Fritsch S., Navrotsky A. (1996) Thermodynamic properties of manganese oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(7), 1761–1768.
- Gillet Ph., Reynard B., Tequi C. (1989) Thermodynamic properties of glaucophane new data from calorimetric and spectroscopic measurements. *Phys. Chem. Miner.* **16**, 659–667.
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. (2012) Nomenclature of the amphibole supergroup. *Am. Mineral.* **97**, 2031–2048.
- Holland T.J.B. (1989) Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. *Am. Mineral.* **74**, 5–13.
- Holland T.J.B., Powell R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system K<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O–CaO–MgO–MnO–FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–C–H<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>. *J. Metamorph. Geol.* **8**, 89–124.



- Holland T.J.B., Powell R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorph. Geol.* **16**, 309–343.
- Holland T.J.B., Powell R. (2011) An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *J. Metamorph. Geol.* **29**, 333–383.
- 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.
- Likhoydov G.G., Sidirov Yu.I., Gurevich V.M., Gorbunov V. Ye., Lennykh V.I., Velizer P.N., Khodakovskiy I.L. (1982) The thermodynamic parameters of glaucophane  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  and some petrological consequences. *Geochem. Int.* **19**, 66–77.
- Miyano T., Klein C. (1983) Condition of riebeckite formation in the iron-formation of the Dales Gorge Member, Hamersley Group, Western Australia. *Am. Mineral.* **68**, 517–529.
- Navrotsky A., Coons W.J. (1976) Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **40**, 1281–1295.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* **403**, 251–256.
- Pawley A.R., Graham C.M., Navrotsky A. (1993) Tremolite-richterite amphiboles: synthesis, compositional and structural characterization, and thermochemistry. *Am. Mineral.* **78**, 23–35.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. *Geol. Surv. Bull.* **2131**, 461 p.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Gillet P., Reynard B. (1991) On the entropy of glaucophane  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 484–486.
- Valero A., Valero A., Vieillard P. (2012) The thermodynamic properties of the upper continental crust: Exergy, Gibbs free Energy and Enthalpy. *Energy* **41**, 121–127.
- Xirouchakis D., Fritsch S., Putnam R.L., Navrotsky A., Lindsley D.H. (1997) Thermochemistry and the enthalpy of formation of synthetic end-member ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) titanite. *Am. Mineral.* **82**, 754–759.

## THERMOCHEMICAL STUDY OF SODIUM AND SODIUM-CALCIUM AMPHIBOLS

© 2019 L. P. Ogorodova<sup>a,\*</sup>, I. A. Kiseleva<sup>a</sup>, M. F. Vigasina<sup>a</sup>, Yu. D. Gritsenko<sup>a</sup>,  
I. A. Bryzgalov<sup>a</sup>, L. V. Melchakova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University  
Faculty of Geology  
119234 Moscow, Leninskie Gory, 1  
e-mail: logor@geol.msu.ru

Received: 17.01.2018

Received version received: 18.04.2018

Accepted: 20.04.2018

A thermochemical study of six natural sodium and sodium-calcium amphiboles was carried out using the high-temperature melt solution calorimetry on a Tian-Calvet microcalorimeter. The enthalpies of formation from the elements have been obtained for arfvedsonites:  $\text{K}_{0.5}(\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Mg}_{4.0}\text{Fe}_{0.9}^{3+}\text{Al}_{0.1})[\text{Si}_{8.0}\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (Inaglinsky Massif, Central Aldan, Russia) ( $-11626.6 \pm 8.9$  kJ/mol),  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.1})(\text{Na}_{1.6}\text{Ca}_{0.4})(\text{Mg}_{3.6}\text{Fe}_{0.4}^{2+}\text{Fe}_{0.8}^{3+}\text{Al}_{0.2})[\text{Si}_{8.0}\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (Khibiny Massif, Kola Peninsula, Russia) ( $-11520.8 \pm 14.6$  kJ/mol) and  $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})\text{Na}_{2.0}(\text{Fe}_{4.0}^{2+}\text{Fe}_{0.6}^{3+}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.2})[\text{Si}_{8.0}\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (Katuginskoe deposit, Transbaikalia, Russia) ( $-11384.7 \pm 17.1$  kJ/mol); for riebeckites:  $\text{Na}_{2.0}(\text{Mg}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.5}^{3+}\text{Al}_{0.5})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (Kumula deposit, Central Kazakhstan) ( $-10791.0 \pm 10.1$  kJ/mol) and  $\text{Na}_{2.0}(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}^{2+}\text{Fe}_{1.9}^{3+}\text{Al}_{0.1})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (Krivoy Rog, Ukraine) ( $-10260.8 \pm 10.9$  kJ/mol) and richterite  $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Ca}_{1.2}\text{Na}_{0.8})(\text{Mg}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}^{2+})[\text{Si}_{7.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (Kovdorsky Massif, Kola Peninsula, Russia) ( $-12154.2 \pm 9.7$  kJ/mol). The values of the standard entropies, enthalpies, and Gibbs energies of formation are estimated for the end members of isomorphic series: arfvedsonite – magnesioarfvedsonite, riebeckite – magnesioriebeckite and richterite – ferrochichtite.

**Keywords:** Calvet microcalorimetry, formation enthalpy, amphibole, arfvedsonite, richterite, riebeckite  
(**For citation:** Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Vigasina M.F., Gritsenko Yu.D., Bryzgalov I.A., Melchakova L.V. Thermochemical Study of Sodium and Sodium-Calcium Amphibols. *Geokhimiya*. 2019;64(5):520–528. DOI: 10.31857/S0016-7525645520-528)