

## ПРИРОДНЫЙ КЕРСУТИТ: ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ, ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет

Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы, 1

\*e-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 08.02.2018 г.

После доработки 17.04.2018 г.

Принята к публикации 24.04.2018 г.

Проведено термохимическое изучение природного оксо-амфибола – керсутита  $\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.3}(\text{Ca}_{1.6}\text{Na}_{0.4})(\text{Mg}_{2.9}\text{Fe}_{0.8}^{2+}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.5}^{3+})[\text{Si}_{6.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{22}](\text{OH})_{0.2}\text{O}_{1.8}$  из щелочных базальтов Монголии на микрокалориметре Тиана-Кальве. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения получена энтальпия образования из элементов  $\Delta H_{el}^0(298.15 \text{ K}) = -12\,102 \pm 16 \text{ кДж/моль}$ . Оценены энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования крайних членов изоморфного ряда керсутит  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiAl}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$  – феррикерсутит  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiFe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$ .

**Ключевые слова:** термохимия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, керсутит, ферри-керсутит

**DOI:** 10.31857/S0016-7525646651-657

### ВВЕДЕНИЕ

Керсутит является сравнительно редким кальциевым оксо-амфиболом с высоким содержанием титана (от 0.5 до одного атома на формулу). Для амфиболов характерно образование в широком диапазоне температур, давлений и составов минералообразующей среды; они встречаются в разных типах горных пород – магматических, метаморфических и метасоматических и являются сложными многокомпонентными твердыми растворами. 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  $A = \square, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Li}$ ;  $B = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Li}$ ;  $C = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Li}$ ;  $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}^{4+}, \text{Be}$ ;  $W = (\text{OH}), \text{F}, \text{Cl}, \text{O}^{2-}$ . В керсутите проявлен изоморфизм  $\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$ . Для него также характерен изовалентный изоморфизм  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  с образованием крайних членов изоморфных серий: собственно керсутита  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiAl}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$ , феррокерсутита  $\text{NaCa}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{TiAl}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$ , феррикерсутита  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiFe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$  и ферро-феррикерсутита  $\text{NaCa}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{TiFe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$  (Hawthorne et al., 2012).

Керсутит описан во многих эффузивах Кореи, Японии, Сахалина, где он образует порфиновые вкрапленники в трахибазальтах, трахиандезитах, щелочных реолитах и более кислых породах (Богатиков, Андреева, 1970; Colville, Novak, 1991); он является важным породообразующим минералом во многих месторождениях ильменит-гематитовых руд (Severov et al., 2016). Встречается керсутит и в породах глубинного происхождения, где развивается по титан-авгиту или образует вокруг него оторочки. Керсутит, кроме псевдоморфоз по пироксену, образует и самостоятельные зерна, обычно небольшие, неправильной формы, и в более редких случаях – правильные удлиненные кристаллы. Наличие вкрапленников керсутита в щелочных базальтах имеет важное генетическое значение, т.к. он, вероятно, образовался в результате глубинного метасоматоза в верхней мантии (Colville, Novak, 1991). Определение его термодинамических параметров имеет большое значение для моделирования процессов, проходящих в верхней мантии Земли.

Кроме того, керсутит был установлен в расплавных включениях в оливине из марсианского метеорита Chassigny (McCubbin et al., 2010). Наличие гидроксилсодержащего амфибола позво-

ляет предположить, что по крайней мере некоторые расплавы из марсианской мантии содержали воду подобно содержанию ее в земных толеитах.

В работах (Осокин, 1968; Богатиков, Андреева, 1970; Hawthorne, Grundy, 1973; Colville, Novak, 1991) изучена структура и определены параметры элементарной ячейки керсутита; методами спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной и мёсбауэровской спектроскопии исследованы образцы керсутитов земного и марсианского происхождения (Mikouchi, Miyamoto, 2000; Minitti et al., 2008; Apopei et al., 2011; Ando, Garzanti, 2014; Severov et al., 2016). В литературе обнаружена единственная работа (Каржавин, 1991), в которой методом сравнительного расчета проведена оценка термодинамических свойств четырех керсутитов различного состава, химические формулы которых не соответствуют рекомендациям Международной минералогической ассоциации (Hawthorne et al., 2012).

Целью настоящей работы является калориметрическое определение энтальпии образования природного оксо-амфибола – керсутита; исследование выполнено в рамках проводимого нами изучения термодинамических свойств природных амфиболов различного состава (Огородова и др. 2017а, 2017б, 2018).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Был изучен природный керсутит из щелочных базальтов Монголии, любезно переданный для исследований профессором кафедры минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Э.М. Спиридоновым. Образец представлен крупными (до 7 мм) призматическими кристаллами и сростками черного цвета с ярким стеклянным блеском.

*Химический анализ* образца керсутита выполнен 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).

*ИК-спектроскопическое исследование* керсутита проведено на фурье-спектрометре «ФСМ-1201» (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> с точностью определения частот ±1 см<sup>-1</sup> в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе; образец приготовлен в виде суспензии в вазелиновом масле.

*КР-спектроскопическое изучение* керсутита выполнено на рамановском микроскопе Ep-Spectro R532 (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность луча – 21 и 30 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло 6 см<sup>-1</sup>, диаметр фокального пятна – менее 10 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от 100 до 4000 см<sup>-1</sup> на монокристалле керсутита в режиме накопления сигнала в течение 100 с. Съемка проведена при двух ориентировках монокристалла:  $\vec{Z} \parallel \vec{E}$  (кристаллографическая ось Z параллельна вектору напряженности электрической составляющей электромагнитной волны возбуждающего лазерного излучения) и  $\vec{Z} \perp \vec{E}$  (кристаллографическая ось Z перпендикулярна вектору напряженности электрической составляющей электромагнитной волны лазера).

*Термическое поведение* образца в интервале температур от комнатной до 1300°C изучено на дериватографе Q-1500 D (Венгрия). Скорость нагрева составляла 15°C/мин, масса образца – 364.2 мг.

*Термохимическое исследование* керсутита проведено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве Setaram (Франция) с использованием термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов – оксидов и гидроксидов. В экспериментах по растворению образцы массой 3.5–10.0 (± 2 × 10<sup>-3</sup>) мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель состава 2PbO × V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, находящийся в калориметре при T = 973 K, измеряемый тепловой эффект состоял из приращения энтальпии керсутита и энтальпии его растворения: [H<sup>0</sup>(973 K) – H<sup>0</sup>(298.15 K) + Δ<sub>раств.</sub> H<sup>0</sup>(973 K)]. Было принято, что при проведении 6–8 экспериментов в порции расплава массой 30–35 г соотношение растворенное вещество–растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с энтальпией смешения близкой к нулю. Калибровку калориметра проводили по приращению энтальпии эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные для которой заимствовали из (Robie, Hemingway, 1995).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Характеристика образца

По данным *химического анализа*, минерал имеет следующий состав (мас.%): Na<sub>2</sub>O 2.72; K<sub>2</sub>O 1.59; CaO 10.18; MgO 13.14; FeO 10.56; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

14.85; SiO<sub>2</sub> 41.31; TiO<sub>2</sub> 4.98; H<sub>2</sub>O 0.2 (содержание воды получено по данным термогравиметрии). Расчет химической формулы проведен на 15 катионов, соотношение двух- и трехвалентного железа в формуле определялось по балансу зарядов. Полученная химическая формула имеет вид: Na<sub>0.4</sub>K<sub>0.3</sub>(Ca<sub>1.6</sub>Na<sub>0.4</sub>)(Mg<sub>2.9</sub>Fe<sub>0.8</sub><sup>2+</sup>Al<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.5</sub><sup>3+</sup>)[Si<sub>6.1</sub>Al<sub>1.9</sub>O<sub>22</sub>](OH)<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub>. По составу в соответствии с современной номенклатурой амфиболов (Hawthorne et al., 2012) изученный образец близок к керсутиту теоретического состава NaCa<sub>2</sub>(Mg<sub>3</sub>TiAl)[Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>22</sub>]O<sub>2</sub> и феррикерсутиту NaCa<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>TiFe<sup>3+</sup>[Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>22</sub>]O<sub>2</sub>.

Расшифровка результатов спектроскопических исследований амфиболов представляет немалые трудности из-за разнообразного катионного состава октаэдрических и в некоторых случаях тетраэдрических позиций. Широко развитый изоморфизм приводит к усложнению спектров, образованию широких полос сложной структуры в спектрах ИК-поглощения и линий в спектрах КР-рассеяния, к частичному перекрытию спектральных областей, соответствующих различным типам колебаний. Однако сравнительный анализ спектров амфиболов различных и близких химических составов позволяет устанавливать закономерности в спектральных картинах. Керсутит кристаллизуется в моноклинной сингонии, относится к точечной группе *C2/m*, содержащей центр инверсии *i*. В соответствии с требованием правила «альтернативного запрета» в спектрах ИК-поглощения могут проявляться только колебания, антисимметричные относительно центра инверсии (для данной точечной группы – колебания типа *A<sub>u</sub>* и *B<sub>u</sub>*), а в спектрах КР – только колебания, симметричные относительно центра инверсии (колебания типа *A<sub>g</sub>* и *B<sub>g</sub>*).

Полученный спектр ИК-поглощения (рис. 1) аналогичен спектрам, представленным в (Chukanov, 2014) для керсутитов из Богемии, Чешская Республика (№ Sib106), и Рейнланд-Пфальц, Германия (№ Sib96), со сходным химическим составом с исследованным в нашей работе образцом. Отнесение полос может быть проведено в соответствии с работами, посвященными исследованиям амфиболов (Gopal et al., 2004; Makreski et al., 2006; Ishida et al., 2008). Спектр исследованного нами образца может быть приближенно разбит на четыре спектральные области, характеризующиеся различной интенсивностью полос поглощения: 1 – область, соответствующая трансляционным колебаниям катионов октаэдрических позиций (широкая интенсивная

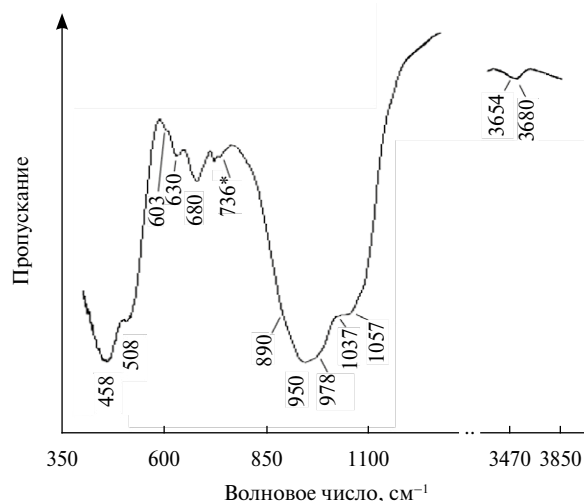


Рис. 1. Спектр ИК-поглощения керсутита (Монголия); снято в режиме пропускания, \* – полоса поглощения вазелинового масла.

полоса поглощения с максимумами около 458 и 503 см<sup>-1</sup>); 2 – область, относящаяся к антисимметричным деформационным колебаниям алюмосиликатной ленточной структуры и либрационным колебаниям ОН-групп (слабо интенсивная область поглощения с плечом около 603 см<sup>-1</sup> и максимумами при 630, 680 и 736 см<sup>-1</sup>); 3 – область полос антисимметричных валентных колебаний алюмосиликатной ленточной структуры (широкая интенсивная полоса поглощения с плечом около 890 и 978 см<sup>-1</sup> и максимумами при 950, 1037 и 1057 см<sup>-1</sup>); 4 – область со слабо интенсивной полосой поглощения, связанной с валентными колебаниями ОН-групп, координированных различными катионами, находящимися в октаэдрических позициях (плечо при 3654 см<sup>-1</sup> и максимум при 3680 см<sup>-1</sup>).

Полученные спектры комбинационного рассеяния (рис. 2) в спектральной области, соответствующей структурным колебаниям (ниже 1500 см<sup>-1</sup>), близки к спектрам керсутита из Саудовской Аравии (Minitti et al., 2008) и керсутита из керсутит-базальтовой дайки острова Догои, Япония (Mikouchi, Miyamoto, 2000), с учетом неориентированности образцов, исследованных в этих работах, и очень близки к спектру Ti-содержащего паргасита из кратера Стин-Ривер, провинция Альберта, Канада (Walton et al., 2016). Высокочастотная спектральная область, соответствующая валентным колебаниям ОН-групп, в приведенных работах не представлена.

Описание КР-спектров может быть выполнено с учетом работ (Gopal et al., 2004; Makreski et al., 2006). Линии рассеяния в диапазоне от 117

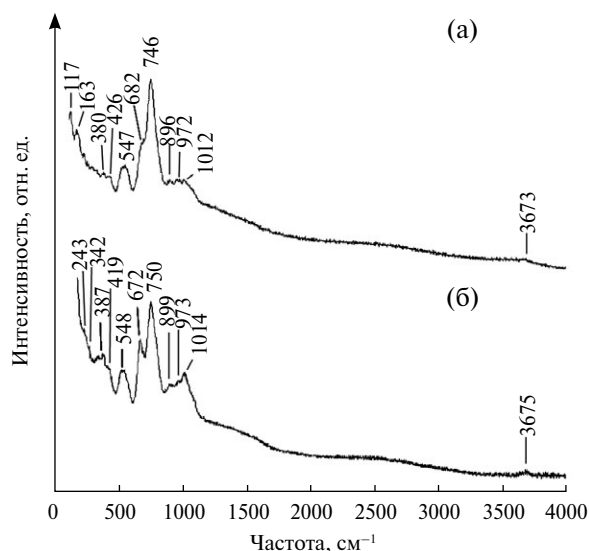


Рис. 2. Спектр КР монокристалла керсутита (Монголия): (а) —  $\vec{Z} \parallel \vec{E}$ , (б) —  $\vec{Z} \perp \vec{E}$ .

до  $426 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) относятся к трансляционным колебаниям тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  и валентным колебаниям связей  ${}^{\text{VI}}\text{Me}-\text{O}$ . Уширенная линия с частотой  $547\text{--}548 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ . Слабоинтенсивную линию, проявленную в виде плеча с частотой около  $682 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2а), линию с частотой  $672 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2б), а также линии в диапазоне от  $746$  до  $750 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к симметричным валентным колебаниям  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ ,  $\text{Si}-\text{O}_b-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{O}_b-\text{Al}$ . Линии малой интенсивности в интервале от  $896$  до  $1014 \text{ см}^{-1}$  могут быть приписаны к антисимметричным валентным колебаниям этих же структурных единиц из-за статистического распределения атомов алюминия в тетраэдрических позициях, что приводит к локальной потере кристаллической структуры центра инверсии и, как следствие, к локальному нарушению правила «альтернативного запрета». Слабоинтенсивная высокочастотная линия рассеяния с максимумом около  $3673 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2а) и  $3675 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2б) связана с валентными колебаниями  $\text{OH}$ -групп.

Спектроскопические исследования показали, что исследованный образец керсутита не содержит примесей и является мономинеральной фазой.

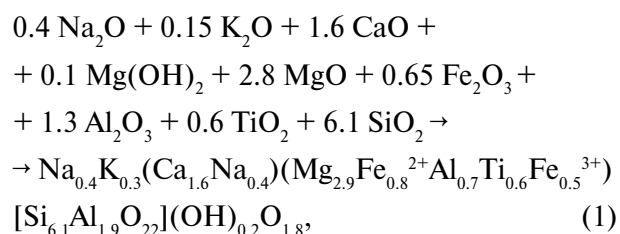
Термическое поведение исследуемого керсутита (рис. 3) соответствует поведению минералов группы амфиболов. На кривой ДТА зафиксирован эндотермический эффект в интервале  $1120\text{--}1240^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{max}} = 1190^\circ\text{C}$ ), связанный с процессом дегидроксидации и разрушением структуры минерала. Соответствующая потеря массы,

зарегистрированная на термогравиметрической кривой, составляет  $0.2\%$ .

### Энтальпия образования природного керсутита

Среднее значение величины  $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ К})]$  из 8 измерений для изученного минерала составило  $874.4 \pm 15.5 \text{ Дж/г} = 779.7 \pm 13.8 \text{ кДж/моль}$  ( $M = 891.73 \text{ г/моль}$ ), погрешность рассчитана с вероятностью  $95\%$ .

Стандартная энтальпия образования природного керсутита из элементов была рассчитана с использованием полученных экспериментальных данных по растворению, реакции (1) и уравнений (2) и (3).



$$\Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ К}) = \sum \nu_i \Delta H_{\text{компи}} - \Delta H_{\text{керсутита}}, \quad (2)$$

$$\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ К})_{\text{керсутита}} = \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ К}) + \sum \nu_i \Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ К})_{\text{компи}}, \quad (3)$$

где  $\Delta H = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ К})]$  — калориметрические данные, полученные в настоящей работе и имеющиеся термодинамические данные для составляющих оксидов и гидроксида магния (табл. 1); необходимые для расчетов значения  $\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ К})$  последних приведены в той же таблице. Авторами принято, что все имеющееся в минерале двухвалентное железо является трехвалентным. Получено

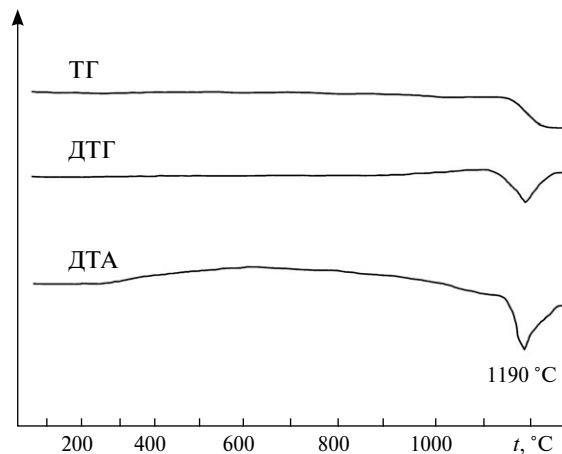


Рис. 3. Термограмма керсутита (Монголия).

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

Компонент	$\Delta H^a$	$-\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 K) <sup>b</sup>
Na <sub>2</sub> O(к.)	$-111.8 \pm 0.8^b$	$414.8 \pm 0.3$
K <sub>2</sub> O(к.)	$-193.7 \pm 1.1^b$	$363.2 \pm 2.1$
CaO(к.)	$-21.78 \pm 0.29^r$	$635.1 \pm 0.9$
MgO(периклаз)	$36.38 \pm 0.59^d$	$601.6 \pm 0.3$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	$171.6 \pm 1.9^e$	$826.2 \pm 1.3$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	$107.38 \pm 0.59^*$	$1675.7 \pm 1.3$
SiO <sub>2</sub> (кварц)	$39.43 \pm 0.2^3$	$910.7 \pm 1.0$
Mg(OH) <sub>2</sub> (брусит)	$111.5 \pm 1.59^u$	$924.5 \pm 0.4$

Примечания. <sup>a</sup> –  $\Delta H = H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})$ .

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

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

<sup>d-e</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>r</sup> – (Киселева и др., 1979); <sup>a</sup> – (Navrotsky, Coons, 1976); <sup>e</sup> – (Киселева, 1976); <sup>\*</sup> – (Ogorodova et al., 2003); <sup>3</sup> – (Киселева и др., 1979).

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

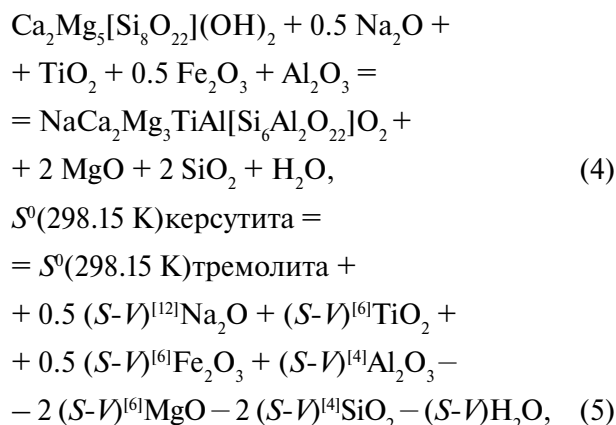
следующее значение энтальпии образования природного керсутита:  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K}) = -12\,102 \pm 16$  кДж/моль.

### Термодинамические свойства керсутитов теоретического состава

На основании калориметрических данных по растворению изученного природного керсутита были рассчитаны энтальпии образования из элементов крайних членов изоморфного ряда керсутит  $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_3\text{TiAl})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$  – феррикерсутит  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiFe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$  (табл. 2). Для этого результаты калориметрических измерений для изученного образца были пересчитаны на молекулярную массу минералов теоретического состава. Расчет значения  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$  проводили по реакции, аналогичной (1).

Величины стандартных энтропий керсутитов теоретического состава, не найденные

в литературных источниках, были оценены с использованием данных (Robie, Stout, 1963) для  $S^0(298.15 \text{ K})$  кальциевого амфибола – тремолита  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  ( $548.9 \pm 1.3$  Дж/(К·моль)), полученных из результатов измерения низкотемпературной теплоемкости. Расчет для керсутита проводился по реакции (4) с использованием значений энтропийных вкладов оксидов ( $S$ - $V$ ), учитывающих координацию соответствующих катионов в структуре минерала по методу, предложенному (Holland, 1989).



где в квадратных скобках приведены координационные числа катионов в структуре минерала, значения ( $S$ - $V$ ) для оксидов заимствованы из (Holland, 1989). Для феррикерсутита воспользовались аналогичной реакцией. Используя полученные в настоящей работе величины  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$  и  $S^0(298.15 \text{ K})$  мы рассчитали значения стандартных энергий Гиббса образования керсутита и феррикерсутита теоретических составов из элементов (табл. 2).

Полученные результаты дополняют имеющуюся базу фундаментальных термодинамических констант минералов, необходимых для построения полей устойчивости, расчетов условий равновесия минеральных фаз, определения  $P$ - $T$  условий образования парагенетических ассоциаций как в земных, так и в марсианских условиях.

**Таблица 2.** Термодинамические свойства керсутитов теоретического состава

Минерал	$M$ , г/моль	$-\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$ , кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})^*$ , Дж/(К·моль)	$-\Delta_f G_{el}^0(298.15 \text{ K})$ , кДж/моль
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiAl}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$ керсутит	857.39	$12522 \pm 15$	$587.6 \pm 3.2$	$11825 \pm 15$
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiFe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$ феррикерсутит	886.26	$12061 \pm 16$	$601.4 \pm 3.3$	$11368 \pm 16$

\* – Рассчитано на основании данных по  $S^0(298.15 \text{ K})$  природного тремолита (Robie, Stout, 1963).

### Благодарности

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богатиков О.А., Андреева Е.Д. (1970) О керсутите из габбро горы Патын (Кузнецкий Алатау). В кн. «Минералы базитов в связи с вопросами петрогенеза» М.: Наука, 64–79.
- Каржавин В.К. (1991) Амфиболы: термодинамические свойства. *Геохимия* (12), 1724–1731.
- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пирропа. *Геохимия* (6), 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П. (1983) Об использовании высокотемпературной калориметрии растворов 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., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Брызгалов И.А., Ксенофонтов 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. (2017a) Thermodynamic study of calcic amphiboles. *Geochem. Int.* **55**(9), 814–821.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов 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. (2017b) Thermochemical study Mg–Fe amphiboles. *Geochem. Int.* **55**(7), 669–673.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Вигасина М.Ф., Гриценко Ю.Д., Брызгалов И.А., Мельчакова Л.В. (2019) Термохимическое изучение натриевых и натриево-кальциевых амфиболов. *Геохимия* 64 (5), 520–529.
- Осокин А.С. (1968) Керсутит из контактово-метасоматических пород кургинского массива (Кольский полуостров). В кн. «Минералогия и геохимия». Изд-во Ленингр. ун-та, вып. 3, 21–26.
- Ando S., Garzanti E. (2014) Raman spectroscopy in heavy-mineral studies. In Scott R.A., Smyth H.R., Morton A.C., Richardson N., Ed., *Sediment provenance studies in hydrocarbon exploration and production*. Geological society, London, Special Publications **386**, 395–412.
- Аропей А.И., Бузгар Н., Бузату А. (2011) Raman and infrared spectroscopy of kaersutite and certain common amphiboles. *An. Stiint. U. Al. I. Geol.* **57**(2), 35–58.
- Colville A.A., Novak G.A. (1991) Kaersutite megacrysts and associated crystal inclusion from the Cima volcanic fields, San Bernardino County, California. *Lithos* **27**, 107–114.
- Chukanov N.V. (2014) *Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library*. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1703 p.
- Gopal N.O., Narasimhulu K.V., Rao J.L. (2004) EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral. *Spectrochim. Acta A* **60**, 2441–2448.
- Hawthorne F.C., Grundy H.D. (1973) The crystal chemistry of the amphiboles. II Refinement of the crystal structure of oxy-kaersutite. *Mineral. Mag.* **39**, 390–400.
- 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.
- Ishida K., Jenkins D.M., Hawthorne F.C. (2008) Mid-IR bands of synthetic calcic amphiboles of tremolite-pargasite series and of natural calcic amphiboles. *Am. Mineral.* **93**(7), 5–13.
- 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.
- Makreski P., Jovanovski G., Gajović A. (2006) Minerals from Macedonia XVII. Vibrational spectra of some common appearing amphiboles. *Vib. Spectrosc.* **40**, 98–109.
- McCubbin F.M., Smirnov A., Nekvasil H., Wang J., Hauri E., Lindsley D.H. (2010) Hydrous magmatism on Mars: A source of water for the surface and subsurface during the Amazonian. *Earth Planet. Sci. Lett.* **292**, 132–138.
- Mikouchi T., Miyamoto M. (2000) Micro Raman spectroscopy of amphiboles and pyroxenes in the martian meteorites Zagami and Lewis Cliff 88516. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 155–159.
- Minitti M.E., Leshin L.A., Dyar M.D., Ahrens T.J., Guan Y., Luo S.-N. (2008) Assessment of shock effects on amphibole water contents and hydrogen isotope compositions: 2. Kaersutitic amphibole experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **266**, 288–302.
- Navrotsky A., Coons W.J. (1976) Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochem. 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.
- 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., Stout J.W. (1963) Heat capacity from 12 to 305 K and entropy of talc and tremolite. *J. Phys. Chem.* **67**, 2252–2256.

Severov V.V., Filippov L.O., Filippova I.V. (2016) Relationship between cation distribution with electrochemical and flotation properties of calcic amphiboles. *Int. J. Miner. Process.* **147**, 18–27.

Walton E.L., Sharp T.G., Hu J. (2016) Frictional melting processes and the generation of shock veins in terrestrial structures: Evidence from the Steen River impact structure, Alberta, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **180**, 256–270.

## NATURAL KAERSUTITE: FTIR, RAMAN, THERMAL AND THERMOCHEMICAL INVESTIGATIONS

© 2018 L. P. Ogorodova<sup>a,\*</sup>, Yu. D. Gritsenko<sup>a</sup>, M. F. Vigasina<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: 08.02.2018

Received version received: 17.04.2018

Accepted: 24.04.2018

A thermochemical study of the natural oxo-amphibole – kaersutite  $\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.3}(\text{Ca}_{1.6}\text{Na}_{0.4})$   $(\text{Mg}_{2.9}\text{Fe}_{0.8}^{2+}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.5}^{3+})[\text{Si}_{6.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{22}](\text{OH})_{0.2}\text{O}_{1.8}$  (alkaline basalts of Mongolia) was performed on a Tian-Calvet microcalorimeter. The enthalpy of formation from the elements  $\Delta_f H_{298.15\text{ K}}^0 = -12102 \pm 16$  kJ/mol) was obtained by the method of high-temperature melt solution calorimetry. The entropy, enthalpy and Gibbs energy of the formation of the end-members of the isomorphous series kaersutite  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiAl}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$  – ferri-kaersutite  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{TiFe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}]\text{O}_2$  were estimated.

**Keywords:** thermochemistry, Calvet microcalorimetry, the enthalpy of formation, kaersutite, ferri-kaersutite  
(**For citation:** Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Melchakova L.V. Natural Kaersutite: FTIR, Raman, Thermal and Thermochemical Investigations. *Geokhimiya*. 2019;64(6):651–657. DOI: 10.31857/S0016-7525646651-657)