

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРАПОФИЛЛИТА-(К) И ГИДРОКСИЛАПОФИЛЛИТА-(К)

© 2019 г. Л. П. Огородова^{а,*}, Л. В. Мельчакова^а, М. Ф. Вигасина^а, Ю. Д. Гриценко^а,
Д. А. Ксенофонтов^а, И. А. Брызгалов^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет
Россия, 119234 Москва, Ленинские Горы, 1
*e-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 26.02.2018 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 20.04.2018 г.

Проведено термохимическое изучение природных минералов группы апофиллита: фторапофиллита-(К) $\text{KCa}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Махараштра, Индия) (I) и гидроксилапофиллита-(К) $\text{KCa}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Норильск, Россия) (II) на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве «Сетарам» (Франция) методом расплавной калориметрии растворения. Получены первые данные по энтальпиям образования из элементов изученных минералов: -13205 ± 13 кДж/моль (I) и -13054 ± 20 кДж/моль (II). Оценены значения их стандартных энтропий и энергий Гиббса образования.

Ключевые слова: фторапофиллит-(К), гидроксилапофиллит-(К), энтальпия образования, микрокалориметрия Кальве

DOI: 10.31857/S0016-7525647726-732

ВВЕДЕНИЕ

Апофиллит $(\text{K,Na})\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH,F}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — «цеолитоподобный» слоистый силикат, структура которого состоит из чередующихся слоев четырех- и восьмичленных колец кремнекислородных тетраэдров, повернутых вершинами в разные стороны, при этом в слое появляются два вида полостей — с четырехугольными и восьмиугольными сечениями. Между слоями располагаются катионы Ca^{2+} и K^+ , анионы F^- и OH^- , молекулы H_2O . Вопрос о характере воды в структуре апофиллита остается нерешенным. В ряде работ (Chao, 1971; Colville et al., 1971; Prince, 1971; Stahl et al., 1987; Marriner et al., 1990; Ryskin, Stavitskaya, 1990) позиции восьми молекул воды рассматриваются как кристаллографически эквивалентные, в то время как по данным (Frost, Xi, 2012; Frost, Xi, 2013) вода находится в двух различных позициях. В работах (Чухров и др., 1971; Ryskin, Stavitskaya, 1990) утверждается, что вода апофиллита является кристаллизационной, а сам минерал — кристаллогидратом. Авторы (Young et al., 1991) относят апофиллит к цеолитоподобным минералам, авторы же (Frost, Xi, 2013) считают воду цеолитной, сам же минерал

к цеолитам не относят. В работе (Спиридонов, 1964) получены первые данные по термическому поведению апофиллита из золоторудного месторождения Северного Казахстана, показано наличие двух типов воды в примерно равных количествах и высказано предположение о сходстве ее с цеолитной водой.

Апофиллит характерен для метаморфизованных эффузивных и интрузивных основных пород в условиях цеолитовой и низкотемпературной части пренит-пумпеллиитовой фаций, где он повсеместно встречается в ассоциации с цеолитами (ломонтитом, шабазитом, гейландитом, томсонитом, сколецитом), а также с кальцитом, кварцем, гиролитом, тунгуситом, селадонитом, ксонотлитом, пектолитом, датолитом и др. (Спиридонов и др., 2000; Спиридонов, Гриценко, 2009). Наиболее крупные кристаллы и скопления апофиллита характерны для всех трапповых формаций мира — на Восточно-Сибирской платформе, плато Декан в Индии, провинции Верхнее озеро в Канаде, а также в Исландии, Гренландии и многих других. Апофиллит встречается и в низкотемпературных гидротермальных пострудных образованиях (Минералы...,

1992). Гипергенное происхождение апофиллита, описанного на месторождении Сиреневый камень (Якутия) как продукт изменения чаррита (Лазебник и др., 1977), вызывает сомнение. Поскольку на этом месторождении проявлен низкоградный метаморфизм, апофиллит тесно ассоциирует с цеолитами и, вероятно, имеет метаморфогенно-гидротермальный генезис.

Предшествующие физико-химические исследования природных апофиллитов выполнены методами рентгеновской и нейтронной дифракции, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (Chao, 1971; Colville et al., 1971; Prince, 1971; Dunn et al., 1978; Chalokwu, Yau, 1985; Ryskin, Stavitskaya, 1990; Włodyka, Wrzalik, 2004; Mao, Pan, 2009; Specht et al., 2010; Goryainov et al., 2012; Frost, Xi, 2012; Frost, Xi, 2013). В работах (Спиридонов, 1964; Marriner et al., 1990; Yuong et al., 1991; Włodyka, Wrzalik, 2004; Frost, Xi, 2013) изучено поведение минерала при нагревании.

Определение термодинамических свойств апофиллита представляет интерес для моделирования постмагматических процессов минералообразования и расчета оптимальных условий синтеза органосиликатных полимеров на основе природного апофиллита, обладающих уникальной комбинацией гидрофобных и гидрофильных свойств (Specht et al., 2010).

В настоящей работе проведено первое экспериментальное определение энтальпии образования природных конечных членов ряда фторапофиллит-(К) – гидроксилапофиллит-(К) на микрокалориметре Тиана–Кальве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образца

Для исследования были выбраны два образца природного апофиллита: образец (I) из района Пуна (штат Махараштра, Индия) и образец (II) из Октябрьского месторождения медно-никелевых руд (Норильск, Россия). Образец (I) представлен бесцветными прозрачными призматическими кристаллами размером до 10 мм, образец (II) — бесцветными прозрачными пластинчатыми кристаллами размером до 7 мм.

Химический анализ образца (I) выполнен на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова на микроанализаторе Camebax SX-50 (Франция) и с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с комбинированной системой на осно-

ве энергодисперсионного спектрометра Inca Energy-350. Образец (II) проанализирован в Минералогическом музее имени А.Е. Ферсмана на микроанализаторе Jeol 733 (Япония) с энергодисперсионной приставкой. Состав исследованных минералов приведен в табл. 1. Рассчитанные на 41 заряд их химические формулы имеют вид: $K_{0.98}Ca_{4.03}[Si_{7.96}Al_{0.04}O_{20}]F_{1.00} \cdot 8.02H_2O$ (обр. I) и $K_{0.98}Ca_{4.05}[Si_{7.98}O_{20}](OH)_{1.00} \cdot 8.05H_2O$ (обр. II).

По составу изученные минералы в соответствии с рекомендациями Международной минералогической ассоциации (IMA, 2017) относятся к фторапофиллиту-(К) $KCa_4[Si_8O_{20}]F \cdot 8H_2O$ (обр. I) и гидроксилапофиллиту-(К) $KCa_4[Si_8O_{20}]OH \cdot 8H_2O$ (обр. II). Все полученные в работе термодинамические константы рассчитаны для минералов с данными химическими формулами.

Рентгенографическая диагностика образцов выполнена на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $CoK\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897\text{Å}$). Сбор данных осуществлен в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° . Полученные рентгendifракционные спектры согласуются с данными ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013) и RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals): образец (I) является фторапофиллитом-(К) (ICDD № 01-077-1731 и R050084 соответственно), образец (II) является гидроксилапофиллитом-(К) (ICDD № 01-083-2196 и R050169 соответственно).

Таблица 1. Химический состав изученных минералов

Компоненты	Образец (I) фторапофиллит-(К), Махараштра, Индия	Образец (II) гидроксила- пофиллит-(К), Норильск, Россия
K_2O	5.09	5.08
Na_2O	0.13	0.01
CaO	24.92	25.02
BaO	не обн.	0.03
Al_2O_3	0.20	не обн.
SiO_2	52.53	52.81
F	2.08	не обн.
H_2O^*	15.9	17.0
$-O=F2$	0.87	
Σ	99.98	99.93

* – Содержание воды получено по данным термогравиметрии.

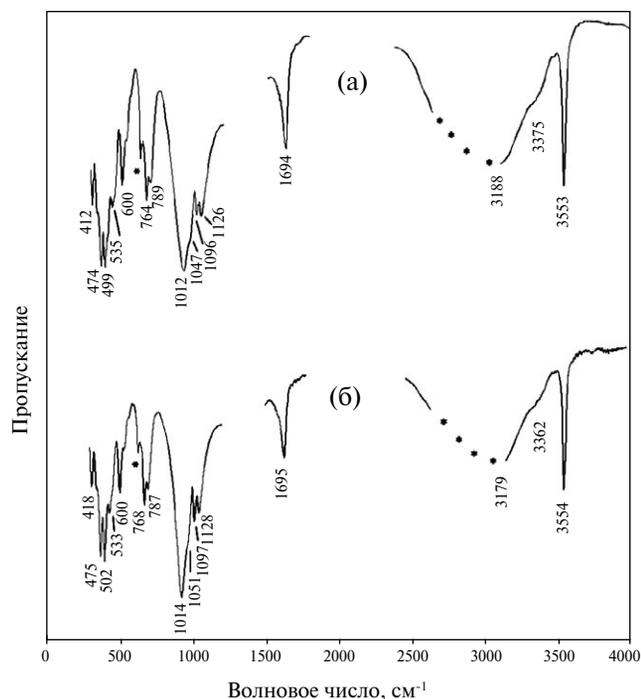


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения апофиллитов (снято в режиме пропускания): (а) — фторапофиллит-(К) (обр. I); (б) — гидроксилapoфиллит-(К) (обр. II), * — области поглощения вазелинового масла.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на фурье-спектрометре «ФСМ-1201» (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с точностью определения частот $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе; образцы приготовлены в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры ИК-поглощения изученных образцов фтор- и гидроксилapoфиллитов (рис. 1) сходны и хорошо согласуются со спектрами образцов апофиллитов № Sil74 из Приморского края (Россия) и № Sil167 из провинции Хуабей (Китай), приведенными в (Chukanov, 2014). Полученные спектры демонстрируют отсутствие каких-либо примесей в пределах чувствительности метода. Незначительные различия в значениях частот не носят принципиального характера при диагностике членов изоморфного ряда фторапофиллит-(К) — гидроксилapoфиллит-(К).

КР-спектроскопическое изучение (спектроскопия комбинационного рассеяния, КР, или Рамановская спектроскопия) выполнено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность луча — 30 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение состав-

ляло 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна — около 10 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры сняты в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на порошках апофиллитов в режиме накопления сигнала в течение 1 с и усреднения по 40 экспозициям. Спектры изученных образцов (рис. 2) имеют отличия, которые присутствуют как в области колебаний ниже 1200 см^{-1} , так и в высокочастотной области, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп. В области валентных колебаний кремнекислородных тетраэдров интенсивная линия рассеяния в спектре фторапофиллита (рис. 2а) с частотой 1065 см^{-1} сдвигается на позицию 1056 см^{-1} в спектре гидроксилapoфиллита (рис. 2б). В области низких частот, связанной с трансляционными колебаниями катионов, линия с частотой 212 см^{-1} в спектре фторапофиллита также сдвигается в сторону более низких частот и регистрируется на позиции 203 см^{-1} в спектре гидроксилapoфиллита. Еще одно отличие связано с присутствием линии рассеяния с частотой 473 см^{-1} в КР-спектре гидроксилapoфиллита, что, вероятно, следует отнести к либрационным колебаниям гидроксильных групп, не ассоциированных в молекулы воды. Наибольшее различие в спектрах изученных образцов апофиллитов наблюдается в высокочастотной области. Комбинационное рассеяние на валентных колебаниях молекул

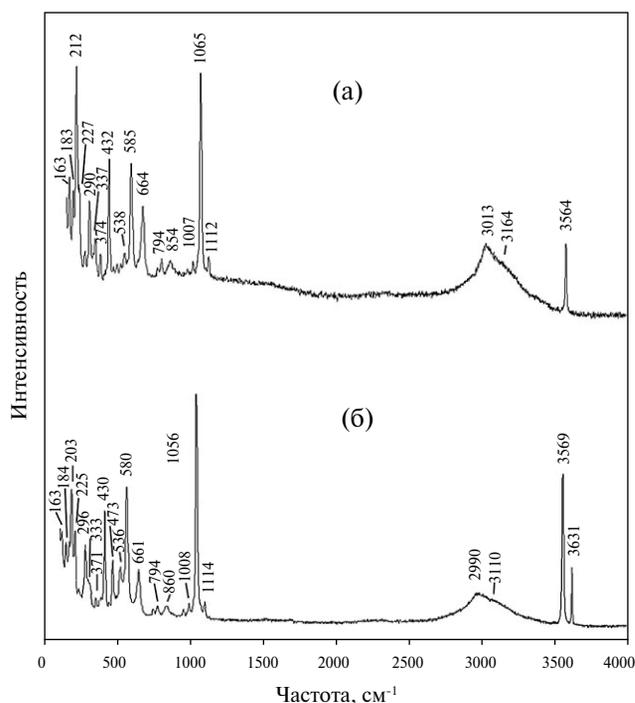


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния апофиллитов: (а) — фторапофиллит-(К) (обр. I); (б) — гидроксилapoфиллит-(К) (обр. II).

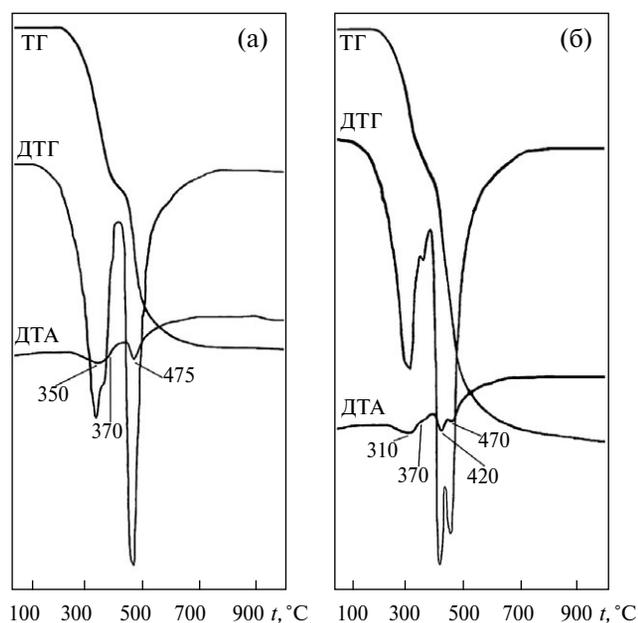


Рис. 3. Термограммы апофиллитов: (а) — фторапофиллит-(К) (обр. I); (б) — гидроксилапофиллит-(К) (обр. II).

воды в спектре фторапофиллита реализуется в виде двух линий — узкой линии с максимумом около 3564 см^{-1} и широкой асимметричной линии с максимумом 3013 см^{-1} и крылом с частотой около 3164 см^{-1} (рис. 2а), что согласуется с (Ryskin, Stavitskaya, 1991). В спектре гидроксилапофиллита широкая асимметричная линия рассеяния претерпевает существенное уменьшение частот до 2990 и 3110 см^{-1} соответственно. Присутствующая в спектре гидроксилапофиллита еще одна высокочастотная компонента с максимумом на 3631 см^{-1} (рис. 2б) относится к валентным колебаниям, не ассоциированным в молекулы воды гидроксильных групп, и является отличительным диагностическим признаком, указывающим на присутствие в структуре минерала свободных ОН-групп. Полученные КР-спектры согласуются с результатами работ (Włodzyka, Wrzalik, 2004; Goryainov et al., 2012).

Термическое изучение проведено на дериватографе Q-1500 D (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1000 °C . Подъем температуры осуществлялся со скоростью 20 °C/мин , масса образцов составляла 65 мг (обр. I) и 67 мг (обр. II). Полученные термограммы представлены на рис. 3. Термогравиметрические кривые (ТГ и ДТГ) фторапофиллита (обр. I) демонстрируют два этапа удаления воды (рис. 3а). На первом этапе в интервале $200\text{--}420\text{ °C}$ происходит удаление 8.0% массы, что соответствует потере

четырёх молекул воды. Частично дегидратированный образец фторапофиллита был подвергнут рентгенографическому изучению, которое показало, что до 420 °C структура минерала не меняется, однако происходит незначительное уменьшение параметра с кристаллографической ячейки (на $\sim 0.2\%$), что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки на $\sim 0.6\%$. Полученный результат аналогичен данным, приведенным в (Stahl et al., 1987) для фторапофиллита, нагретого до 187 °C . При нагреве образца фторапофиллита в интервале $420\text{--}780\text{ °C}$ (второй этап потери массы) удаляется 7.9% — оставшиеся четыре молекулы воды. На кривой ДТА исследованного образца (I) обнаруживаются два эндотермических эффекта с четкими максимумами при 350 (с плечом при 370) и 475 °C .

При исследовании гидроксилапофиллита (обр. II) на ТГ и ДТГ кривых отмечаются три этапа удаления воды (рис. 3б). На первом этапе в интервале $170\text{--}320\text{ °C}$ происходит удаление 4.4% массы, на втором ($320\text{--}370\text{ °C}$) — 1.9% , на третьем ($370\text{--}780\text{ °C}$) — 10.7% . Кривая ДТА характеризуется эндотермическими эффектами с выраженными максимумами при 310 (плечо при 345), 420 и 460 °C .

Общий характер термического поведения апофиллитов согласуется с результатами работы (Frost, Xi, 2013), в которой также методом масс-спектрометрии показано, что в процессе разложения апофиллита в изучаемом температурном интервале удаления фтора не происходит.

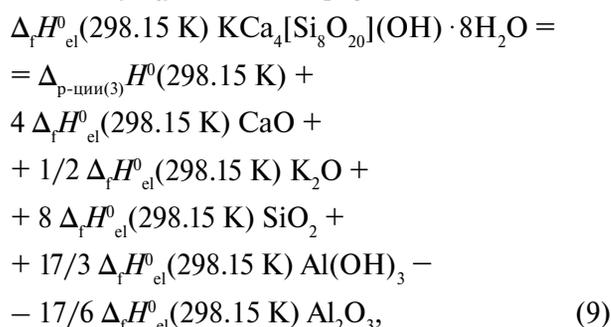
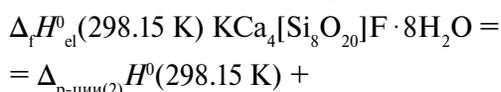
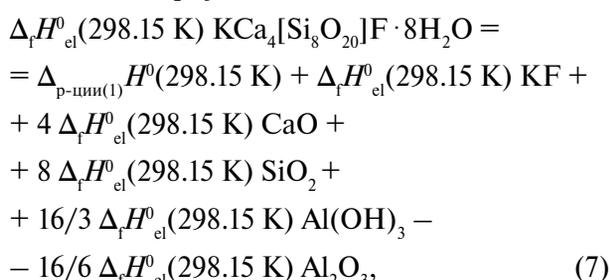
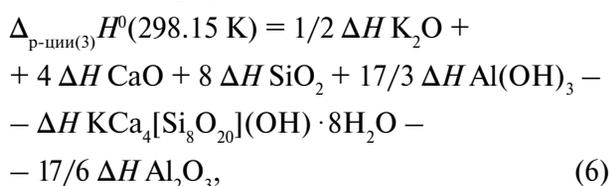
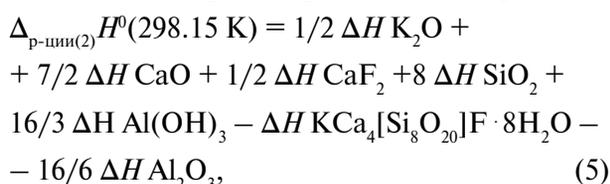
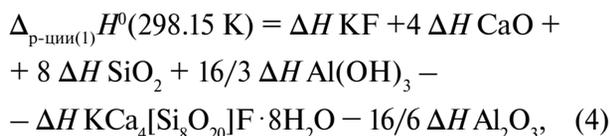
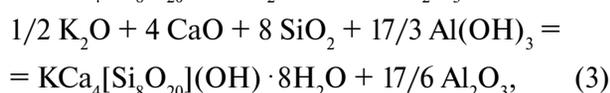
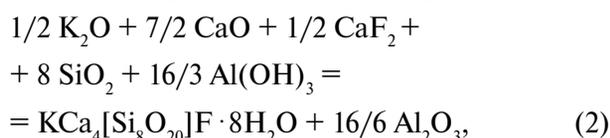
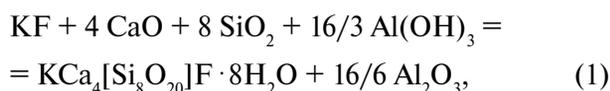
Термохимическое исследование

Термохимическое изучение апофиллитов выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана—Кальве «Сетарам» (Франция) методом расплавной калориметрии растворения. Эксперименты проводили методом «сброса»: образцы массой $3\text{--}14$ ($\pm 2 \cdot 10^{-3}$) мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, находящийся в калориметре при $T = 973\text{ K}$, при этом измеряли совместно приращение энтальпии вещества и энтальпию его растворения [$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973\text{ K})$] (Киселева, Огородова, 1983). При проведении $6\text{--}8$ экспериментов в порции расплава массой $30\text{--}35\text{ г}$ соотношение растворенное вещество—растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с энтальпией смешения, близкой к нулю. Калибровку калориметра проводили также методом «сброса» эталонного вещества — платины, необходимые

термохимические данные для которой заимствованы из (Robie, Hemingway, 1995). Средние значения величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$ из 7 измерений для изученных минералов составили $1453.6 \pm 12.3 \text{ Дж/г} = 1318.7 \pm 11.1 \text{ кДж/моль}$ ($M = 907.21 \text{ г/моль}$) для образца (I) и $1404.5 \pm 12.0 \text{ Дж/г} = 1271.4 \pm 10.9 \text{ кДж/моль}$ ($M = 905.22 \text{ г/моль}$) для образца (II); погрешности рассчитаны с вероятностью 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании полученных данных по растворению исследованных минералов рассчитаны значения стандартных энтальпий образования апофиллитов из элементов согласно реакциям (1–3) и уравнениям (4–9).



где $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$ — экспериментальные данные, полученные в настоящей работе для изученных апофиллитов, и имеющиеся термохимические данные для компонентов реакций (1–3) (табл. 2); необходимые для расчетов величины энтальпий образования последних также представлены в табл. 2. Рассчитанные по уравнениям (1, 2) значения $\Delta_f H^0_{\text{el}}(298.15 \text{ K})$ фторапофиллита-(К) $-13 209 \pm 19$ и $-13 201 \pm 19 \text{ кДж/моль}$, соответственно, согласуются друг с другом в пределах приведенных погрешностей, среднее значение дано в табл. 3, там же представлена рассчитанная по уравнению (3) величина энтальпии образования изученного гидроксилапофиллита-(К).

Таблица 2. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования изученных апофиллитов (кДж/моль)

Компонент	ΔH^a	$-\Delta_f H^0_{\text{el}}(298.15 \text{ K})$
K_2O (к.)	-193.7 ± 1.1^b	363.2 ± 2.1^b
CaO (к.)	-21.78 ± 0.29^r	635.1 ± 0.9^b
Al_2O_3 (корунд)	107.38 ± 0.59^a	1675.7 ± 1.3^b
SiO_2 (кварц)	39.43 ± 0.21^c	910.7 ± 1.0^b
KF (к.)	$71.50 \pm 0.59^*$	569.9 ± 0.7^z
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит)	172.6 ± 1.9^u	1293.1 ± 1.2^b

Примечания.

^a $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})]$.

^b По данным (Kiseleva et al., 2001).

^c Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^r * 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 $\Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ K})$: ^r (Киселева и др., 1979);

^a (Ogorodova et al., 2003); ^c (Киселева и др., 1979); * (Westrich, Navrotsky, 1981).

^z Справочные данные (Термодинамические..., 1982).

^u По данным (Огородова и др., 2011).

Таблица 3. Термодинамические свойства апофиллитов, полученные в настоящей работе

Минерал	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K}),$ Дж/(К·моль)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль
Фторапофиллит-(К)	$-13\,205 \pm 13$	915.0	$12\,164 \pm 13$
Гидроксилапофиллит-(К)	$-13\,054 \pm 20$	922.6	$11\,996 \pm 20$

Для расчета значений энергии Гиббса образования апофиллитов из элементов были оценены отсутствующие в литературе величины их стандартных энтропий (табл. 3). Расчет проводили по методу Латимера, используя усредненные значения энтропий, приходящихся на катионы и анионы в твердых веществах, приведенные в (Наумов и др., 1971), энтропийный вклад координационной воды заимствован там же.

С использованием оцененных величин $S^0(298.15 \text{ K})$ и полученных в настоящей работе энтальпий образования были рассчитаны значения $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ для фтор- и гидроксилапофиллита (табл. 3). Более отрицательное значение энергии Гиббса образования фторапофиллита свидетельствует о его большей термодинамической устойчивости по сравнению с гидроксилапофиллитом, что подтверждается результатами изучения термического поведения апофиллитов с различным содержанием фтора, полученными в настоящей работе (рис. 3) и в исследовании (Marriner et al., 1990): апофиллиты с большим содержанием фтора имеют более высокие температуры дегидратации.

Благодарности

Авторы признательны профессору Э.М. Спиридонову (МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет) за предоставленный образец фторапофиллита-(К), а также за проявленное внимание и поддержку настоящей работы, полезные рекомендации, позволившие улучшить качество данной публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лазебник Ю.Д., Лазебник К.А., Заякина Н.В., Кулагина Д.А. (1977) Апофиллит — продукт гипергенного изменения чароита. *ДАН СССР* **237**(6), 934–936.

Киселёва 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-SiO₂. *Геохимия* (12), 1811–1825.

Минералы. (1992) Справочник под ред. акад. Ф.В. Чухрова. Том IV, вып. 2. М.: Наука, 661 с.

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

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофиллита. *ЖФХ* (9), 1609–1611.

Спиридонов Э.М. (1964) Апофиллит одного из месторождений Северного Казахстана. *Вестник Московского университета* (4), 66–68.

Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Степанов В.К. и др. (2000) Метавулканиты пренит-пумпеллиитовой и цеолитовой фаций трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: МГУ. 212 с.

Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. (2009) Низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М.: Научный мир. 218 с.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. (1982) Справочник под ред. акад. В.П. Глушко. М.: Наука. Т. IV, кн. 2. 559 с.

Chalokwu C.I., Yau Y.-C. (1985) Hydroxyapophyllite in hornfels Beneas the Duluth Complex, Northeastern Minnesota. *Can. Mineral.* **23**, 489–490.

Chao G.Y. (1971) The refinement of the crystal structure of apophyllite. II. Determination of the hydrogen positions by X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **56**, 1234–1242.

Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht-Heidelberg-New York-London, 1703 p.

Colville A.H., Anderson C.P., Black P.M. (1971) Refinement of the structure of apophyllite. I. X-ray diffraction and physical properties. *Am. Mineral.* **56**, 1222–1233.

Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals. <http://www.ruff.info/>

Dunn P.J., Rouse R.C., Norberg J.A., Peacor D.R. (1978) Hydroxyapophyllite, a new mineral, and a redefinition of the apophyllite group I. Description, occurrences, and nomenclature II. Crystal structure. *Am. Mineral.* **63**, 196–202.

Frost R.L., Xi Y. (2012) Raman spectroscopic study of the minerals apophyllite-(KF) KCa₄[Si₈O₂₀]F·8H₂O and apophyllite-(KOH) KCa₄[Si₈O₂₀](F,OH)·8H₂O. *J. Mol. Struct.* **1028**, 200–207.

Frost R.L., Xi Y. (2013) Thermoanalytical study of the minerals apophyllite-(KF) KCa₄[Si₈O₂₀]F·8H₂O and apo-

- phyllite-(KOH) $\text{KCa}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{F},\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **112**, 607–614.
- Goryainov S.V., Krylov A.S., Pan Y., Madyukov I.A., Smirnov M.B., Vtyurin A.N. (2012) Raman investigation of hydrostatic and nonhydrostatic compressions of OH- and F-apophyllites up to 8 GPa. *J. Raman Spectrosc.* **4**(3), 439–447.
- IMA (2017) International Mineralogical Association, 2017. <http://www.ima-mineralogy.org>
- 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.
- Mao M., Pan Y. (2009) Radiation-induced defects in apophyllites. I. The NH_2 free radical in fluorapophyllite. *Eur. J. Mineral.* **21**, 317–324.
- Marriner G.F., Tarney J., Langford J.I. (1990) Apophyllite group: effects of chemical substitutions on dehydration behavior, recrystallization products and cell parameters. *Min. Mag.* **54**, 567–577.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* **403**, 251–256.
- Prince E. (1971) Refinement of the crystal structure of apophyllite. III. Determination of the hydrogen positions by neutron diffraction. *Am. Mineral.* **56**, 1243–1251.
- 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.* No. 2131. 461 p.
- Ryskin Ya.I., Stavitskaya G.P. (1990) Asymmetry of the water molecule in crystal hydrates: IR spectra of diopside and apophyllite. *Russ. Chem Bull.* **39**(8), 1610–1614.
- The International Centre for Diffraction Data, 2013. <http://www.icdd.com>.
- Specht K.M., Jackson M., Sunkel B., Boucher M.A. (2010) Synthesis of a functionalized sheet silicate derived from apophyllite and further modification by hydrosilylation. *Appl. Clay Sci.* **47**, 212–215.
- Stähl K., Kvik Á., Ghose S. (1987) A neutron diffraction and thermogravimetric study of the hydrogen bonding and dehydration behavior in fluorapophyllite, $\text{KCa}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})\text{F}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, and its partially dehydrated form. *Acta Cryst.* **B43**, 517–523.
- Westrich R.R., Navrotsky A. (1981) Some thermodynamic properties of fluor-apatite, fluorpargasite and fluorphlogopite. *Am. J. Sci.* **281**(8), 1091–1099.
- Włodyka R., Wrzalic R. (2004) Apophyllite from the Międzyrzecze sill near Bielsko-Biała, the type area of the teschenite-picrite association. *Mineral. Polonica* **35**(1), 19–32.
- Young B., Dyer A., Hubbard N., Starkey R.E. (1991) Apophyllite and other zeolite-type minerals from the Whin Sill of the northern Pennines. *Mineral. Mag.* **55**, 203–207.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF FLUORAPOPHYLLITE-(K) AND HYDROXYLAPOPHYLLITE-(K)

© 2019 L. P. Ogorodova^{a,*}, L. V. Melchakova^a, M. F. Vigasina^a, Yu. D. Grytsenko^a,

D. A. Ksenofontov^a, I. A. Bryzgalov^a

^a*M.V. Lomonosov Moscow State University
Faculty of Geology*

Russia, 119234 Moscow, Leninskie Gory, 1

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

Received: 26.02.2018

Received version received: 09.04.2018

Accepted: 20.04.2018

Thermochemical study of natural minerals of the apophyllite group: fluorapophyllite-(K) $\text{KCa}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{F}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Maharashtra, India) (I) and hydroxylapophyllite-(K) $\text{KCa}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{OH}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Norilsk, Russia) (II) were performed on a high-temperature heat-flux microcalorimeter Tian-Calvet “Setaram” (France) using the melt solution calorimetry method. The first data on the enthalpies of formation from the elements for the minerals studied are obtained: $-13\,205\pm 13$ kJ/mol (I) and $-13\,054\pm 20$ kJ/mol (II). The values of their standard entropies and Gibbs energies of formation are estimated.

Keywords: fluorapophyllite-(K), hydroxylapophyllite-(K), enthalpy of formation, Calvet microcalorimetry
(For citation): Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Grytsenko Yu.D., Ksenofontov D.A., Bryzgalov I.A. Thermodynamic Properties of Fluorapophyllite-(K) and Hydroxylapophyllite-(K). *Geokhimiya*. 2019;64(7):000–000. DOI: 10.31857/S0016-7525647XXX-XXX