

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНТИЧЕЛЛИТА

© 2019 г. Л. П. Огородова^{a,*}, Ю. Д. Гриценко^{a,b}, М. Ф. Вигасина^a, А. Ю. Бычков^a,
Д. А. Ксенофонтов^a, Л. В. Мельчакова^a^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Геологический факультет

Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы, 1

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН

Россия, 119692 Москва, Ленинский пр., 18

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

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

После доработки 20.08.2018 г.

Принята к публикации 21.02.2019 г.

Проведено термохимическое изучение природного ортосиликата кальция и магния – монтичеллита ($\text{Ca}_{1.00}\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{SiO}_4$) (Хабаровский край, Россия) на микрокалориметре Тиана-Кальве. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования из элементов $\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15\text{ K}) = -2238.4 \pm 4.5$ кДж/моль. Рассчитаны энтальпия и энергия Гиббса образования монтичеллита теоретического состава $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$: $\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15\text{ K}) = -2248.4 \pm 4.5$ кДж/моль и $\Delta_f G_{\text{el}}^0(298.15\text{ K}) = -2130.5 \pm 4.5$ кДж/моль.

Ключевые слова: термохимия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, монтичеллит
DOI: 10.31857/S0016-752564121274-1284

ВВЕДЕНИЕ

Монтичеллит $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_4$ – природный островной ортосиликат кальция и магния. Характерны изоморфные примеси: Fe (до 17 % FeO), Mn (до 3 % MnO), реже Ti, Al, Zn. Монтичеллит кристаллизуется в ромбической сингонии, структура его подобна структуре оливина с упорядоченным распределением катионов Ca и Mg по октаэдрическим позициям. Это типичный контактово-метасоматический минерал, образуется в высокотемпературных скарнах в ассоциации с меллитом, бруситом, форстеритом, шпинелью. Кроме того, он является одним из породообразующих минералов щелочных и ультраосновных пород совместно с нефелином, меллитом, форстеритом, флогопитом; отмечается в кимберлитах.

Большое число имеющихся в настоящее время публикаций, касающихся монтичеллита, посвящено исследованию рентгенографических и спектроскопических свойств этого минерала. В работах (Onken, 1965; Warner, Luth, 1973; Adams, Bishop, 1985; Sharp et al., 1987; Pilati et al., 1995; Subbotin et al., 2008) изучена структура и определены параметры элементарной ячейки монтичеллита; в работах (Duke, Stephens, 1964;

Griffith, 1969; Piriou, McMillan, 1983; Handke et al., 1984; Chopelas, 1991; Mohanan et al., 1993; Pilati et al., 1995; Mouri, Enami, 2008) монтичеллит и его синтетические аналоги исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии. В международной базе данных RRUFF (<http://www.ruff.info/>) также представлены данные рентгенографического анализа и спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света из нескольких географических точек США и Канады.

Работы, посвященные определению термодинамических свойств монтичеллита, не столь многочисленны. Авторами (Sharp et al., 1986) на адиабатическом калориметре измерена в интервале 9.6–343K теплоемкость природного образца и рассчитана величина энтропии монтичеллита $S^0(298.15\text{ K})$. Калориметрическое определение энтальпии образования монтичеллита было выполнено в двух работах: методом кислотной (HF) калориметрии растворения минерала (-2263.2 ± 4.2 кДж/моль) (Neuvonen, 1952) и методом высокотемпературной калориметрии растворения синтетического образца в расплаве эвтектической смеси (Li, NaBO_2) при $T = 1073\text{ K}$ (-2249.0 ± 3.0 кДж/моль) (Brousse et al.,

1984); результаты этих работ были пересчитаны авторами справочных изданий (Наумов и др., 1971; Robie et al., 1978; Robie, Hemingway, 1995). В работах (Holland, Powell, 1990; Holland, Powell, 1998; Holland, Powell, 2011) приведены данные по $\Delta_r H^0(298.15\text{K})$ монтichelлита, рассчитанные по результатам исследований равновесий. Значения имеющихся в литературе данных по энтальпии образования монтichelлита находятся в интервале от -2249.0 ± 3.0 (Brousse et al., 1984) до -2263.2 ± 4.2 (Наумов и др., 1971) кДж/моль.

Целью настоящей работы является уточнение величины энтальпии образования монтichelлита методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образца

Был изучен образец монтichelлита из щелочно-ультраосновных интрузивных пород горного массива Кондёр (платиновое месторождение Кондёр, Хабаровский край, Россия).

Кондёрский массив расположен в юго-восточной части Сибирской платформы (восточная часть Алданского щита) в бассейне реки Май. Строение массива концентрически-зональное, характеризующееся наличием центрального ядра и окружающей его оторочки, состоящей из колец, сформированных породами разного состава. Изученный образец представлен агрега-

том крупных (3–10 мм) короткопризматических кристаллов и зерен в кальците в ассоциации с мелкозернистым флогопитом.

Химический анализ образца проведен 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). Минерал имеет следующий состав (мас. %): CaO 36.41; MgO 24.02; FeO 2.85; MnO 0.02; SiO₂ 38.60. Рассчитанная на 8 зарядов химическая формула $(\text{Ca}_{1.00}\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{SiO}_4)$ близка к теоретической $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$.

Рентгенографическая диагностика образца выполнена на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -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° по углу 2θ с шириной канала 0.02° . Полученный рентгенодифракционный спектр (рис. 1) соответствует монтichelлиту и согласуется с данными, приведенными в RRUFF для образца монтichelлита близкого состава (штат Арканзас, США) (R040115).

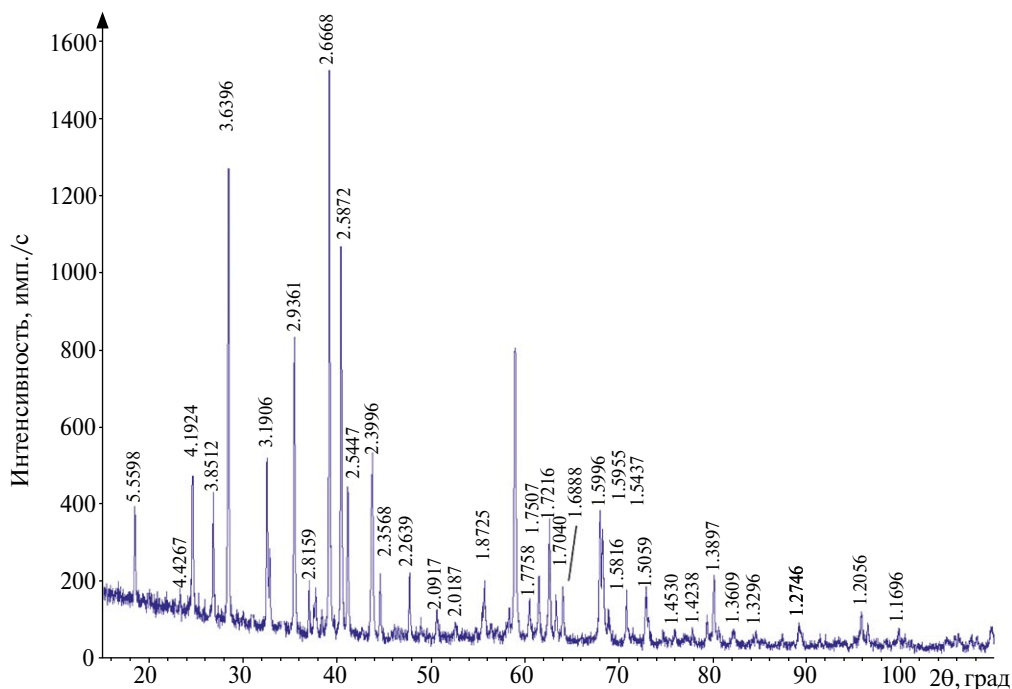


Рис. 1. Рентгенограмма изученного монтichelлита. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на фурье-спектрометре «ФСМ-1201» (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с точностью определения частот $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе; образец приготовлен в виде суспензии в вазелиновом масле. Полученный спектр ИК-поглощения (рис. 2) совпадает со спектрами, представленными в (Chukanov, 2014) для монтichelлита из горного массива Кондёр (Хабаровский край, Россия) (№ Siob0) и в (Handke et al., 1984) для синтетического аналога монтichelлита. Отнесение полос, выполненное с учетом результатов последней работы, может быть следующим: полоса при 420 см^{-1} и плечо при 486 см^{-1} соответствуют трансляционным колебаниям преимущественно катионов Mg^{2+} , находящихся в октаэдрическом окружении кислородов кремнекислородных тетраэдров; полоса с волновым числом 436 см^{-1} относится в основном к деформационным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (колебательная мода тетраэдра типа симметрии E); интенсивные полосы с волновыми числами 515 и 594 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (колебательная мода тетраэдра типа симметрии F_2); узкая полоса при 830 см^{-1} связана с симметричным валентным колебанием тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (колебательная мода тетраэдра типа симметрии A_1); группа перекрывающихся полос с максимумами при 885, 948, 968 и плечами при 912 и 982 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (колебательная мода тетраэдра типа симметрии F_2).

КР-спектроскопическое изучение проведено на рамановском микроскопе “EnSpector R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность луча — около 20 мВт, голографическая дисперсионная решетка

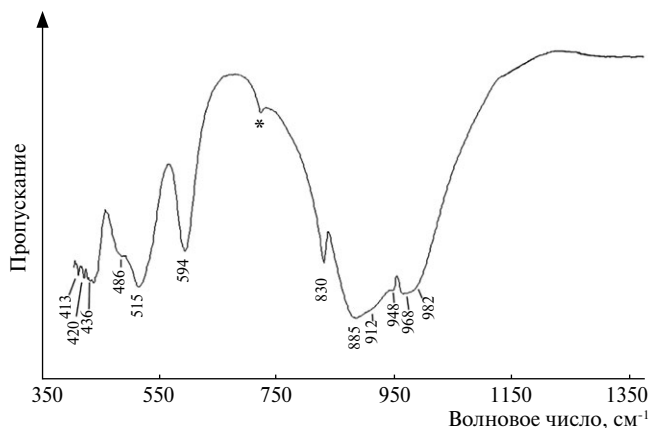


Рис. 2. Спектр ИК-поглощения изученного монтichelлита (снято в режиме пропускания, * — полоса вазелинового масла).

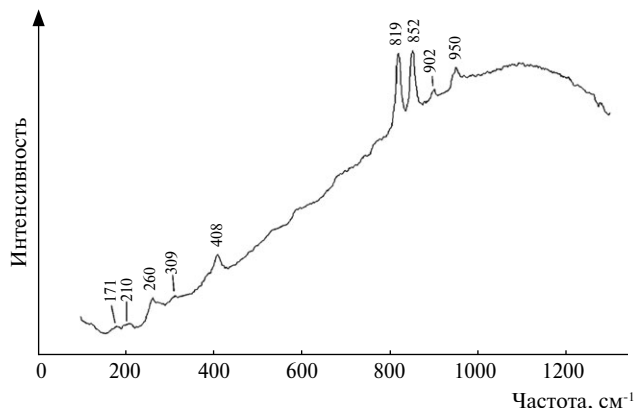


Рис. 3. Спектр КР-рассеяния изученного монтichelлита.

имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна — менее 5 $\mu\text{м}$ при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце монтichelлита в режиме накопления сигнала в течение 1 с с усреднением по 20 экспозициям. Спектр изученного монтichelлита (рис. 3) аналогичен спектрам для неориентированных образцов монтichelлита из Калифорнии, США (Mouri et al., 2008) и Арканзаса, США (RRUFF, R040115). Описание спектра КР может быть выполнено с учетом результатов поляризационных спектроскопических исследований монтichelлита из метаморфических пород горного хребта Адинордак (штат Нью-Йорк, США), представленных в работе (Chopelas, 1991). Исследованный в настоящей работе минерал обладал высоким уровнем люминесценции, на фоне которой были зарегистрированы линии рассеяния, относящиеся к спектру КР монтichelлита. Слабоинтенсивная широкая линия с частотой около 171 см^{-1} относится к трансляционным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и имеет тип симметрии A_g ; близлежащая линия такой же интенсивности и ширины с частотой около 210 см^{-1} также относится к трансляционным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, однако, очень вероятно, может быть результатом наложения двух линий, соответствующих колебаниям с типами симметрии B_{1g} и B_{2g} ; линия средней интенсивности с уширенным основанием и четким максимумом около 260 см^{-1} также представляет собой сложный контур, объединяющий линии, относящиеся к трансляционным колебаниям катионов Са (колебания типа симметрии A_g , B_{2g} и B_{3g}) и ротационным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (тип симметрии A_g); уширенная линия средней интенсивности с частотой около 408 см^{-1} относится к деформационным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (тип симметрии A_g , B_{1g} и B_{2g}); интенсивная

линия с максимумом 819 см^{-1} относится к валентным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (тип симметрии A_g); еще одна интенсивная линия с частотой 852 см^{-1} также относится к валентным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (тип симметрии A_g и B_{1g}); линии малой интенсивности с частотами 902 и 950 см^{-1} приписываются антисимметричным валентным колебаниям этих же структурных единиц (тип симметрии B_{3g} и $B_{1g} + A_g$ соответственно).

Рентгенографические и спектроскопические исследования показали, что изученный образец монтичеллита является чистой мономинеральной фазой и может быть использован для получение фундаментальных термодинамических констант.

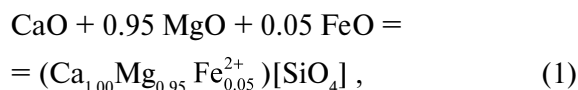
Термохимическое исследование

Исследование выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “Setaram” (Франция). Энтальпии образования из оксидов и элементов получены на основании термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его оксидов в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Эксперименты проводили методом “сброса”: образцы минерала массой $1.2\text{--}6.1 (\pm 2 \cdot 10^{-3})$ мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель, находящийся в микрокалориметре при $T = 973 \text{ K}$; измеряемая величина теплового эффекта включала приращение энтальпии монтичеллита и энтальпию его растворения $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$. Предполагалось, что при проведении 6–8 растворов в порции расплава массой $30\text{--}35$ г соотношение растворенное вещество–растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с энтальпией смешения близкой к нулю. Калибровку микрокалориметра осуществляли по приращению энтальпии эталонного вещества – платины (Robie, Hemingway, 1995). Среднее значение величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ из 8 измерений для изученного минерала составило $992.4 \pm 26.5 \text{ Дж/г} = 156.9 \pm 4.2 \text{ кДж/моль}$ ($M = 158.04 \text{ г/моль}$), погрешность рассчитана с вероятностью 95 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамические свойства изученного монтичеллита

Величина стандартной энтальпии образования из элементов для изученного монтичеллита была рассчитана с использованием полученных калориметрических данных по реакции (1) и уравнениям (2) и (3).



$$\Delta_{\text{р-ции}(1)} H^0(298.15 \text{ K}) = \sum \Delta H_{\text{окс}_i} - \Delta H_{\text{монтичеллита}}, \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0_{\text{el}}(298.15 \text{ K})_{\text{монтичеллита}} = \Delta_{\text{р-ции}(1)} H^0(298.15 \text{ K}) + \sum \Delta_f H^0_{\text{el}}(298.15 \text{ K})_{\text{окс}_i}, \quad (3)$$

где $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ – калориметрические данные для монтичеллита и оксидов кальция, магния и кремния (табл. 1); необходимые для расчетов значения $\Delta_f H^0_{\text{el}}(298.15 \text{ K})$ последних приведены в той же таблице. Авторами принято, что все имеющееся в минерале в незначительном количестве двухвалентное железо является трехвалентным. Полученное значение энтальпии образования монтичеллита приведено в табл. 2.

Величина стандартной энтропии монтичеллита состава $(\text{Ca}_{1.00} \text{ Mg}_{0.95} \text{ Fe}_{0.05}^{2+})[\text{SiO}_4]$ (табл. 2) была рассчитана с использованием данных (Sharp et al., 1986) для $S^0(298.15 \text{ K})$ монтичеллита $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ ($108.1 \pm 0.2 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}$), полученных на основании результатов измерения низкотемпературной теплоемкости. Расчет проводился по методу, предложенному в (Holland, 1989), по реакции (4) с использованием значений энтропийных вкладов оксидов ($S^0 - I^0$), учитывающих октаэдрическую координацию катионов магния и железа в структуре минерала (30.78 ± 0.83 и $15.75 \pm 0.53 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}$ соответственно).

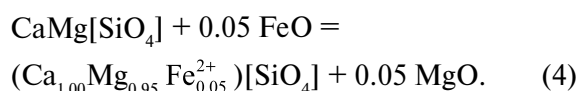


Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования монтичеллита (кДж/моль)

Оксиды	ΔH^a	$-\Delta_f H^0_{\text{el}}(298.15 \text{ K})^b$
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^b	635.1 ± 0.9
MgO(периклаз)	36.38 ± 0.59^r	601.6 ± 0.3
Fe ₂ O ₃ (гематит)	171.6 ± 1.9^a	826.2 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.2^c	910.7 ± 1.0

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

^{b-c} Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^{b-c} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$:

^a (Киселева и др., 1979); ^r (Navrotsky, Coons, 1976), ^a (Киселева, 1976); ^c (Киселева и др., 1979).

Таблица 2. Термодинамические свойства монтichelлита, полученные в настоящей работе

Состав минерала	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K}),$ Дж/(К · моль)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль
$(\text{Ca}_{1.00}\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}^{2+})[\text{SiO}_4]$	2238.4 ± 4.5	108.9 ± 0.3	2120.5 ± 4.5
$\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$	2248.4 ± 4.5	$108.1 \pm 0.3^*$	2130.5 ± 4.5

* – По данным (Sharp et al., 1986).

Рассчитанное по полученным данным энтропии и энтальпии образования изученного монтichelлита значение $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ приведено в табл. 2.

Термодинамические свойства монтichelлита теоретического состава

Воспользовавшись полученными данными по растворению изученного минерала, мы рассчитали энтальпию образования из элементов монтichelлита теоретического состава (табл. 2). Результаты calorиметрических измерений были пересчитаны на молекулярную массу минерала $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ ($M = 156.47 \text{ г/моль}$). Расчет значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ проводили по реакции, аналогичной (1). Основываясь на полученной величине энтальпии образования и значении $S^0(298.15 \text{ K})$ (Sharp et al., 1986), мы рассчитали значение стандартной энергии Гиббса образования монтichelлита теоретического состава из элементов (табл. 2).

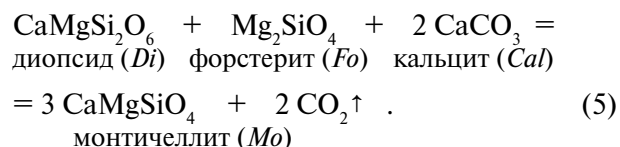
Полученная в настоящей работе величина энтальпии образования монтichelлита ($-2248.4 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}$) согласуется в пределах погрешностей с данными ($-2251.0 \pm 3.0 \text{ кДж/моль}$), приведенными в справочнике термодинамических констант минералов (Robie, Hemingway, 1995), рассчитанными по результатам растворения синтетического аналога монтichelлита в расплаве другого состава и при другой температуре (Brousse et al., 1984), что свидетельствует о достоверности полученных данных. Рассчитанное значение энергии Гиббса образования монтichelлита из элементов ($-2130.5 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}$) также согласуется с данными, представленными в (Robie, Hemingway, 1995) ($-2132.8 \pm 3.1 \text{ кДж/моль}$) и с результатами расчетов из данных по равновесиям с участием монтichelлита ($-2134.63 \text{ кДж/моль}$) (Holland, Powell, 1998).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные термодинамические характеристики природного монтichelлита расширяют существующую базу данных по фундаментальным термодинамическим константам минералов, не-

обходимым для определения полей устойчивости, расчета условий образования минеральных фаз, определения P - T условий формирования парагенетических ассоциаций. Полученные значения энтальпии и энергии Гиббса образования монтichelлита позволяют проводить количественное термодинамическое моделирование устойчивости минералов в системе $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$.

Одной из основных химических реакций образования магнезиальных скарнов является реакция взаимодействия силикатов с кальцитом:



На основании полученных данных для монтichelлита с помощью программного обеспечения HCh (Shvarov, 2008) были рассчитаны P - T условия равновесия реакции (5) (рис. 4). Необходимые термодинамические данные для диопсида и форстерита взяты из работы, выполненной нами ранее (Киселева и др., 1979), для кальцита и двуокиси углерода – из (Robie, Hemingway, 1995). Из диаграммы (рис. 4) видно, что при не-

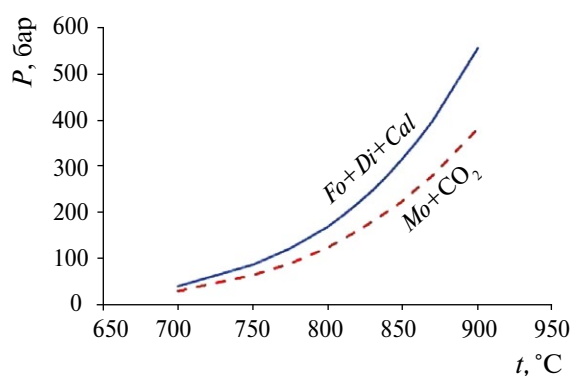


Рис. 4. Диаграмма стабильности монтichelлита в системе $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$: сплошная линия – рассчитано с использованием термодинамических данных, полученных в настоящей работе; штриховая линия – рассчитано с использованием коэффициентов уравнения $\log P = -A/T + B$, полученными при экспериментальном изучении данного равновесия в работе (Zharikov et al., 1977). Mo – монтichelлит, Di – диопсид, Fo – форстерит, Cal – кальцит.

высоких давлениях монтичеллит является относительно более высокотемпературной фазой, нежели ассоциация диопсид+форстерит+кальцит, и его образование характерно для наиболее высокотемпературных магнезиальных скарнов и скарноподобных пород (кальциевых метасоматитов) среди щелочно-ультраосновных массивов с карбонатитами (Лобанова, 1960; Синяков, Синякова, 1961; Ненашева, Агаханов, 2016). Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами экспериментального изучения равновесия (5) (Zharikov et al., 1977). Максимальное расхождение составляет ~ 0.2 кбар и ~ 40°C при 900°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пироба. *Геохимия* (6), 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO–MgO–SiO₂. *Геохимия* (12), 1811–1825.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат. 239 с.
- Ненашева С.Н., Агаханов А.А. (2016). Новые данные о минералах Шишимской копи, Шишимские горы, Южный Урал, Россия. *Новые данные о минералах* **51**, 45–52.
- Синяков В.И., Синякова Н.М. (1961) Монтичеллитовые скарны Горной Шории. *ЗВМО* (6), 720–727
- Adams G.E., Bishop F.C. (1985) An experimental investigation of thermodynamic mixing properties and unit-cell parameters of forsterite-monticellite solid solutions. *Am. Mineral.* **70**, 714–722.
- Brousse C., Newton R.C., Kleppa O.J. (1984) Enthalpy of formation of forsterite, enstatite, akermanite, monticellite and merwinite at 1073 K determined by alkali borate solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1081–1088.
- Chopelas A. (1991) Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *Am. Mineral.* **76**, 1101–1109.
- Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 1703 p.
- Duke D.A., Stephens J.D. (1964) Infrared investigations of the olivine group minerals. *Am. Mineral.* **49**, 1388–1406.
- Griffith W.P. (1969) Raman studies on rock-forming minerals. Part I. Orthosilicates and Cyclosilicates. *J. Chem. Soc. (A)*, 1372–1377.
- Handke M., Kosinsky K., Tarte P. (1984) Vibrational spectra and force constants calculations of the isotopic species of MgCaSiO₄. *J. Mol. Struct.* **115**, 401–404.
- Holland T.J.B. (1989) Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals 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 K₂O–Na₂O–CaO–MgO–MnO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂–C–H₂–O₂. *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.
- Liu L. (1979) The high-pressure phase transformations of monticellite and implications for upper mantle mineralogy. *Phys. Earth Planet. In.* **20**, 25–29.
- Mohanan K., Sharma S.K., Bishop F.C. (1993) A Raman spectral study of forsterite-monticellite solid solutions. *Am. Mineral.* **78**, 115–121.
- Mouri T., Enami M. (2008) Raman spectroscopic study of olivine-group minerals. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **103**, 100–104.
- Navrotsky A., Coons W.J. (1976) Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1281–1295.
- Neuvonen K.J. (1952) Heat of formation of merwinite and monticellite. *Am. J. Sci. (Bowen Vol.)*, 373–380.
- Onken H. (1965) Verfeinerung der Kristallstruktur von Monticellit. *Tscher. Miner. Petrog.* **10**(1–4), 34–44.
- Pilati T., Demartin F., Gramaccioli C.M. (1995) Thermal parameters for minerals of the olivine group: their implication on vibrational spectra, thermodynamic functions and transferable force fields. *Acta Crystallogr.* **B51**, 721–733.
- Piriou B., McMillan P. (1983) The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates. *Am. Mineral.* **68**, 426–443.
- 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., Fisher J.R. (1978) 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.* **1452**, 456 p.
- RRUFF Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals. <http://www.rruff.info/>
- Sharp Z.D., Essene E.J., Anovitz L.M., Metz G.W., Westrum E.F., Jr., Hemingway B.S., Valley J.W. (1986) The heat capacity of a natural monticellite and phase equilibria in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1475–1484.
- Sharp Z.D., Hazen R.M., Finger L.W. (1987) High-pressure crystal chemistry of monticellite, CaMgSiO₄. *Am. Mineral.* **72**, 748–755.

Shvarov Yu.V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochem. International* **46**, 834–839.

Subbotin K.A., Iskhakova L.D., Zharikov E.V., Lavrishchev S.V. (2008) Investigation of the crystallization features, atomic structure, and microstructure of chromium-doped monticellite. *Crystallogr. Rep.* **53**(7), 1107–1111.

Warner R.D., Luth W.C. (1973) Two-phase data for the join monticellite (CaMgSiO₄)-forsterite (Mg₂SiO₄): experimental results and numerical analysis. *Am. Mineral.* **58**, 998–1008.

Zarikov V.A., Shmulovich K.I., Bulatov V.K. (1977) Experimental studies in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O and conditions of high-temperature metamorphism. *Tectonophysics* **43**, 145–162.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MONTECHELLITE

© 2019 L. P. Ogorodova^{a,*}, Yu. D. Gritsenko^{a,b}, M. F. Vigasina^a, A. Yu. Bychkov^a,
D. A. Ksenofontov^a, L. V. Melchakova^a

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

Russia, 119991 Moscow, Leninskie Gory, 1

^b*Fersman mineralogical museum RAS*

Russia, 119962 Moscow, Leninsky pr., 18

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

Received: 14.06.2018

Received version received: 20.08.2018

Accepted: 21.02.2019

A thermochemical study of natural calcium and magnesium orthosilicate – monticellite (Ca_{1.00}Mg_{0.95}Fe_{0.05}²⁺ [SiO₄]) (Khabarovsk Territory, Russia) was carried out on the Tian-Calvet microcalorimeter. The enthalpy of formation from the elements $\Delta_f H_{el}^0(298.15\text{ K}) = -2238.4 \pm 4.5\text{ kJ/mol}$ was determined by the method of high-temperature melt solution calorimetry. The enthalpy and Gibbs energy of formation of monticellite of the theoretical composition of CaMg[SiO₄] are calculated: $\Delta_f H_{el}^0(298.15\text{ K}) = -2248.4 \pm 4.5\text{ kJ/mol}$ and $\Delta_f G_{el}^0(298.15\text{ K}) = -2130.5 \pm 4.5\text{ kJ/mol}$.

Keywords: thermochemistry, Calvet microcalorimetry, enthalpy of formation, monticellite.

(For citation: Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Bychkov A.Yu., Ksenofontov D.A., Melchakova L.V. Thermodynamic Properties of Montechellite. *Geokhimiya*. 2019;64(12):1274–1280.

DOI: 10.31857/S0016-752564121274-1280)