

ПРИРОДНЫЙ АПОФИЛЛИТ: ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ,  
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ, ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

**Гриценко Ю.Д. (ygritsenko@ Rambler.ru), Огородова Л.П.,  
Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Спиридонов Э.М., Брызгалов И.А.,  
Ксенофонтов Д.А., Киселева И.А.**

Московское отделение. Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова

NATURAL APOPHYLLITE: THERMOCHEMICAL, X-RAY, IR- AND RAMAN  
SPECTROSCOPIC STUDY

**Gritsenko Yu.D., Ogorodova L.P., Vigasina M.F., Melchakova L.V.,  
Spiridonov E.M., Bryzgalov I.A., Ksenofontov D.A., Kiseleva I.A.**

Moscow branch. Lomonosov Moscow State University

Апофиллит  $(K,Na)Ca_4[Si_8O_{20}](OH,F) \cdot 8H_2O$  – слоистый силикат, характерен для метаморфизованных эффузивных и интрузивных основных пород в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций, также встречается в низкотемпературных гидротермальных пострудных образованиях; обнаруживается в ассоциации с кальцитом, кварцем, цеолитами, опалом. 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.

Исследования проведены на образцах апофиллита из района Пуна (штат Махараштра, Индия)  $K_{0.98}Ca_{4.03}[Si_{7.96}Al_{0.04}O_{20}]F_{1.00} \cdot 8.02H_2O$  (обр. I) и из Октябрьского месторождения медно-никелевых руд (Норильск, Россия)  $K_{0.98}Ca_{4.05}[Si_{7.98}O_{20}](OH)_{1.00} \cdot 8.05H_2O$  (обр. II). По составу изученные минералы в соответствии с IMA (2015) относятся к фторапофиллиту-(К)  $KCa_4[Si_8O_{20}]F \cdot 8H_2O$  (I) и гидроксилапофиллиту-(К)  $KCa_4[Si_8O_{20}]OH \cdot 8H_2O$  (II). Рентгенографическое (порошковый дифрактометр "STOE-STADI MP", Германия), ИК- (фурье спектрометр "ФСМ-1201", Россия) и КР-спектроскопическое (микроскоп "EnSpector R532", Россия) исследования подтвердили принадлежность изученных образцов фторапофиллиту-(К) и гидроксилапофиллиту-(К).

В настоящей работе проведено первое экспериментальное определение термодинамических свойств природных апофиллитов. Термохимическое изучение выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве «Сетарам» (Франция) методом расплавной калориметрии растворения. На основании полученных данных по растворению исследованных минералов и необходимых термохимических данных для составляющих их оксидов, гидроксидов и фторидов рассчитаны значения

стандартных энтальпий образования из элементов изученных апофиллитов (таблица): Для расчета значений энергии Гиббса образования апофиллитов из элементов были оценены отсутствующие в литературе величины их стандартных энтропий (таблица). Расчет проводили по методу Латимера, с использованием усредненных значений энтропий, приходящихся на катионы и анионы в твердых веществах, которые приведены в (Наумов и др., 1971), энтропийный вклад координационной воды заимствован там же. С использованием оцененных величин  $S^{\circ}(298.15 \text{ K})$  и полученных в настоящей работе энтальпий образования были рассчитаны значения  $\Delta_f G^{\circ}_{el}(298.15 \text{ K})$  для фтор- и гидроксилапофиллита (таблица). Более отрицательное значение энергии Гиббса образования фторапофиллита свидетельствует о его большей термодинамической устойчивости по сравнению с гидроксилапофиллитом. Это подтверждается результатами изучения термического поведения апофиллитов с различным содержанием фтора, полученными в настоящей работе и в исследовании (Marriner et al., 1990): апофиллиты с большим содержанием фтора имеют более высокие температуры дегидратации.

Таблица

Термодинамические свойства природных апофиллитов, полученные в настоящей работе

Минерал	$-\Delta_f H^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ Дж/(К·моль)	$-\Delta_f G^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль
Фторапофиллит-(К)	13205 ± 13	915.0	12164 ± 13
Гидроксилапофиллит-(К)	13054 ± 20	922.6	11996 ± 20

*Киселёва И.А., Огородова Л.П.* Об использовании высокотемпературной калориметрии растворения для определения энтальпий образования гидроксилсодержащих минералов (на примере талька и тремолита) // *Геохимия*. 1983. № 12. с. 1745-1755.

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

*IMA International Mineralogical Association*, 2015. <http://www.ima-mineralogy.org>.

*Marriner G.F., Tarney J., Langford J.I.* Apophyllite group: effects of chemical substitutions on dehydration behavior, recrystallization products and cell parameters // *Miner. Magazine*. 1990. V. 54. p. 567-577.

*Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1995. No. 2131. 461 p.