

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИРОДНОГО МУСКОВИТА

Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Киселева И.А.

Московский Государственный Университет им.М.В.Ломоносова, геологический факультет
 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы
logor@geol.msu.ru тел.: (095)939-13-49

Ключевые слова: термодинамика, термохимия, калориметрия, энтальпия образования, теплоемкость, слюда, мусковит

Для калориметрических исследований был выбран образец природного мусковита (Мамское месторождение, Восточная Сибирь) состава (%): SiO₂ - 44.80; TiO₂ - сл.; Al₂O₃ -35.77; Fe₂O₃ - 0.94; FeO - 1.16; CaO - сл.; MgO - 0.90; K₂O - 10.40; Na₂O - 0.86; H₂O⁺ - 4.38; H₂O⁻ - 0.30 (Σ=99.51). Кристаллохимическая формула, рассчитанная на 22 отрицательных заряда, имеет вид: (K_{0.89}Na_{0.11})_{1.00}(Al_{1.84}Mg_{0.09}Fe²⁺_{0.07}Fe³⁺_{0.05})_{2.05}(Si_{3.01}Al_{0.99})_{4.00}O₁₀[(OH)_{1.96}O_{0.02}]_{1.98}.

Термохимическое исследование проводили на высокотемпературном (1000°C) теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве (“Setaram”, Франция). Энтальпию образования определяли методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения. Для растворения использовали метод “сброса”, позволяющий измерять совместно теплосодержание образца и энтальпию его растворения [H°(973 K)-H°(298.15 K) + Δ_{раств.}H°(973 K)]. С этой целью термостатированный при комнатной температуре образец массой 3-10 (±2·10⁻³) мг сбрасывали в расплава-растворитель состава 2PbO·B₂O₃, находящийся в калориметре при T=973 K. Приращения энтальпии мусковита [H°(T)-H°(298.15 K)] при T=474, 670, 943 K измеряли методом «сброса» образцов массой 3-10 мг в калориметр, не содержащий расплава. Калибровку прибора проводили также методом «сброса» эталонных веществ: платины (в экспериментах по растворению) и α-Al₂O₃ (корунда) (при измерении теплосодержаний), необходимые термохимические данные для них заимствовали из [1].

С использованием полученных экспериментальных данных и справочных значений энтальпий образования соответствующих оксидов из элементов [1] были рассчитаны величины стандартных энтальпий образования изученного мусковита из оксидов и элементов. Расчет проводился по уравнениям:

$$\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(298.15 \text{ K})_{\text{мусковита}} = \sum v_i [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^\circ(973 \text{ K})]_{\text{ox}_i} - [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств.}} H^\circ(973 \text{ K})]_{\text{мусковита}} \quad (1)$$

$$\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15 \text{ K})_{\text{мусковита}} = \Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(298.15 \text{ K})_{\text{мусковита}} + \sum v_i \Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15 \text{ K})_{\text{ox}_i} \quad (2)$$

При этом принято, что всё имеющееся в мусковите в незначительном количестве железо - трехвалентное. Полученные значения энтальпий образования из оксидов и элементов равны соответственно: -234.5±10.4 и -5915.0±11.0 Дж/моль для мусковита состава (K_{0.89}Na_{0.11})_{1.00}(Al_{1.84}Mg_{0.09}Fe²⁺_{0.07}Fe³⁺_{0.05})_{2.05}(Si_{3.01}Al_{0.99})_{4.00}O₁₀[(OH)_{1.96}O_{0.02}]_{1.98}.

На основании полученных калориметрических данных для природного мусковита была рассчитана энтальпия образования мусковита теоретического состава. Для этого экспериментальные данные по энтальпии растворения природного минерала были пересчитаны на молекулярную массу мусковита теоретического состава. Рассчитанные по уравнениям (1,2) величины энтальпий образования из оксидов и элементов (-240.2±10.4 и -5953.2±11.0 кДж/моль) хорошо согласуются с результатами кислотной калориметрии (-233.5±5.4 и -5946.2±5.4 кДж/моль) [2] для мусковита состава KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂.

В экспериментальных данных по приращениям энтальпии природного мусковита поправка на отличие состава минерала от теоретического, оцененная исходя из соответствующих термохимических данных для составляющих его оксидов, составила -0.6%. Пересчитанные на теоретический состав величины приращений энтальпии мусковита были совместно обработаны с

имеющимися в литературе данными по теплоемкости мусковита [3,4] и теплосодержаниям [5,6] и получены следующие уравнения:

$$C_p = 376.90 + 156.87 \cdot 10^{-3} T - 86.83 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{Дж/К·моль}; \quad (3)$$

$$H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298,15 \text{ K}) = 376.90 T + 78.44 \cdot 10^{-3} T^2 + 86.83 \cdot 10^5 T^{-1} - 148.47 \text{ кДж/моль}; \quad (4)$$

$$C_p(298,15) = 325.99 \text{ Дж/К·моль}; \text{ ошибка аппроксимации } \pm 1.4\%.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проекту №03-05-64283).

Литература

1. *Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 98.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995 N 2131. 461p.
2. *Barany R.* Heat and free energy of formation of muscovite // U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 1964. N 6356, 6 p.
3. *Robie R.A., Hemingway B.S., Wilson H.W.* The heat capacities of calorimetry conference copper and of muscovite, pyrophyllite, and illite between 15 and 375 K and their standard entropies at 298.15 K // J. Research U.S. Geol. Survey. 1976. V. 4. N 6. P. 631-644.
4. *Krupka M.K., Robie R.A., Hemingway B.S.* High-temperature heat capacities of corundum, periclavite, anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ glass, muscovite, pyrophyllite, KAlSi_3O_8 glass, grossular, and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ glass // Am. Mineralogist. 1979. V. 64. P. 86-101.
5. *Pankratz L.V.* High-temperature heat contents and entropies of muscovite and dehydrated muscovite // U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 1964. N 6281, 4 p.
6. *Мельчакова Л.В., Топор Н.Д.* Высокотемпературные теплосодержания и теплоемкости минералов группы слюд – мусковита, флогопита и биотита // Вестник МГУ, сер. геол., 1973. №1. С. 20-25.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-7.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна