

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОГО ТУРМАЛИНА – ЭЛЬБАИТА

Л.П.Огородова, Л.В.Мельчакова, И.А.Киселева, И.С.Перетяжко*, В.Е.Загорский*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

*Институт Геохимии СО РАН, лаб. геохимии пегматитообразования, Иркутск

Вестник ОГГГН РАН № 5 т.1(15) 2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term11

Для термодинамического моделирования процессов образования борной минерализации в различных природных процессах необходимы надежные термохимические данные по турмалинам. До настоящего времени экспериментальное определение термодинамических свойств турмалина выполнено только для алюмодравита [1]. Изучение термодинамических характеристик турмалинов иного состава начато нами с определения термодинамических свойств природного турмалина преимущественно литиевого состава лидди-коатита – эльбаита.

Для исследований был отобран образец эльбаита из миароловых пегматитов Малханского поля в Центральном Забайкалье [2]. Определен его химический состав и структурные характеристики. Изученный турмалин характеризуется высокими содержаниями оксидов лития (2.34 мас.%) и кальция (2.65 масс.%) и может быть отнесен к кальциевой разновидности эльбаита - лидди-коатиту. Рассчитанная на 31 анион формула следующая: $(\text{Na}_{0.49}\text{Ca}_{0.45}\text{K}_{0.02})_{0.96}(\text{Li}_{1.49}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}^{+3}_{0.03}\text{Mg}_{0.09}\text{Al}_{7.20})_{8.86}\text{Si}_{6.16}\text{B}_{3.13}\text{O}_{27.91}(\text{OH})_{2.64}\text{F}_{0.45}$.

Термохимические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК «Mettler TA-2000B» и высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве «Setaram».

Теплоемкость литиевого турмалина измеряли методом ДСК в интервале от $T=110$ до 800 К в потоке азота. Проведено 8 серий экспериментов как в режиме нагрева со скоростью 10 К/мин., так и в режиме охлаждения со скоростью 5 К/мин.. Методические особенности работы прибора описаны нами ранее [3]. Калибровку осуществляли по температуре и теплоте плавления эталона - металлического индия (99.9999% чистоты).

Определение приращения энтальпии $H^\circ_T - H^\circ_{298.15}$ изучаемого турмалина проводили на микрокалориметре Кальве методом «сброса» образца от комнатной температуры в калориметр с температурой $T=712, 803, 973$ К. Прибор калибровали по величине приращения энтальпии эталона – корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Экспериментальные данные по теплоемкости, полученные методом ДСК в интервале $T=290\text{--}800$ К были совместно обработаны с результатами микрокалориметрии Кальве. Получены следующие уравнения температурных зависимостей теплоемкости и теплосодержания изученного турмалина в интервале $T=298.15\text{--}800$ К: $C_p = 982.88 + 313.69 \cdot 10^{-3}T - 274.70 \cdot 10^{-5}T^2$ Дж/моль К (максимальная ошибка аппроксимации $\pm 1.3\%$), $C_p(298.15) = 767.4$ Дж/моль К;

$$H^\circ_T - H^\circ_{298.15} = 982.88 T + 156.84 \cdot 10^{-3}T^2 + 274.70 \cdot 10^5 T^{-1} - 399119.24 \text{ Дж/моль.}$$

Энтальпию образования лидди-коатит-эльбаита определяли методом высокотемпературной расплавной калориметрии на микрокалориметре Кальве. Растворение изучаемого минерала в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ при $T=973$ К проводили с помощью специального сконструированного авторами устройства для ввода вещества в расплав-растворитель, подробно описанного в [4]. Калибровку проводили методом сброса образцов Pt в расплав при температуре эксперимента по растворению. Взвешивание проводилось с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ мг. Энтальпию образования эльбаита из элементов рассчитывали из экспериментальных данных по энтальпиям растворения изученного минерала, составляющих его оксидов и фторидов, экспериментальных и справочных данных по приращениям энтальпии $H^\circ_{973} - H^\circ_{298.15}$ и справочным данным по $\Delta H^\circ_f(298.15)$ оксидов и фторидов.

Величину стандартной энтропии при $T=298.15$ К оценивали по аддитивной схеме исходя из обменной реакции эльбаита изученного состава с алюмодравитом, исследованным в [1] методом низкотемпературной адиабатической калориметрии. На основании полученных в настоящей работе величин $\Delta H^\circ_f(298.15)$ и $S^\circ(298.15)$ рассчитали значение свободной энергии образования из элементов $\Delta G^\circ_f(298.15)$ изученного эльбаита-лидди-коатита состава $(\text{Na}_{0.49}\text{Ca}_{0.45}\text{K}_{0.02})_{0.96}(\text{Li}_{1.49}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}^{+3}_{0.03}\text{Mg}_{0.09}\text{Al}_{7.20})_{8.86}\text{Si}_{6.16}\text{B}_{3.13}\text{O}_{27.91}(\text{OH})_{2.64}\text{F}_{0.45}$.

1. Куюнко Н.С., Семенов Ю.В., Гуревич В.М., Кузьмин В.И., Топор Н.Д., Горбунов В.Е. Экспериментальное определение термодинамических свойств турмалина – дравита. Геохимия, 1984, №10, с.1458-1465.
2. Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Пегматиты с самоцветами Центрального Забайкалья. Новосибирск : Наука, 1992, 224 с.
3. Топор Н.Д., Мельчакова Л.В. Измерение теплоемкости минералов в сканирующем режиме методом количественного термического анализа. Вестн. Моск. Ун-та, 1982, N 6, с.50-58.
4. Топор Н.Д., Киселева И.А., Мельчакова Л.В. Устройство для определения теплот растворения неорганических соединений и минералов методом высокотемпературной микрокалориметрии. Журн. физ. хим., 1980, №2, с.521-523.

Термодинамические свойства при $T=298.15\text{ K}$ природного лиддигоатит-эльбаита
 $(\text{Na}_{0.49}\text{Ca}_{0.45}\text{K}_{0.02})_{0.96}(\text{Li}_{1.49}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}^{+3}_{0.03}\text{Mg}_{0.09}\text{Al}_{7.20})_{8.86}\text{Si}_{6.16}\text{B}_{3.13}\text{O}_{27.91}(\text{OH})_{2.64}\text{F}_{0.45}$
 (М.м.=948.13г/моль)

C_p° , Дж/моль К	S° , Дж/моль К	ΔH_f° , кДж/моль	ΔG_f° , кДж/моль
767.4	624.1*	-15555.7±2.1	-14613.5

* - оценено нами по обменной реакции.