[illegible] 548.3:543.579

[illegible] Pd–Sn–Te

[illegible][1], [illegible][1], [illegible][1], [illegible][2]

[1] [illegible]

[2] [illegible]

[illegible] Pd–Sn–Te [illegible] 400°[illegible] [illegible]

[illegible] Pd–Sn–Te, [illegible]

[illegible] (2014). [illegible] Pd–Sn–Te. *[illegible]*. [illegible] 2. [illegible] 4. [illegible] 373-375.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Evstigneeva_rus.pdf

[illegible] Pd–Sn–Te–As–Sb [illegible] Sn, As, Sb, Te, [illegible] Pd-Sn-Te, [illegible] 400 °[illegible] [Vymazalová A., M.Drábeck, 2010]. [illegible]

[illegible] [2010] [illegible] $Pd_{72}Sn_{16}Te_{12}$ [illegible] $Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$, [illegible] (JCM 5600LV) [illegible] Pd-Sn-Te.

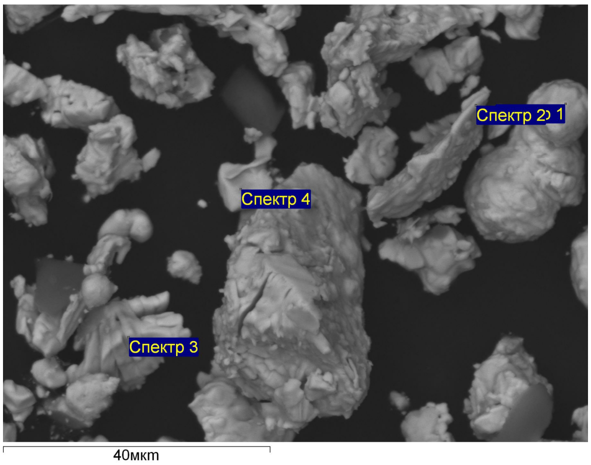
[illegible] NETZSCH STA 449 F3 Jupiter ®; [illegible] 30-1050 °C; [illegible] 10.0 C°/[illegible] Ar) [illegible] Pd–Sn–Te.

[illegible] JSM 5610LV, [illegible] INCA Energy-450. [illegible] Pd–Sn–Te.

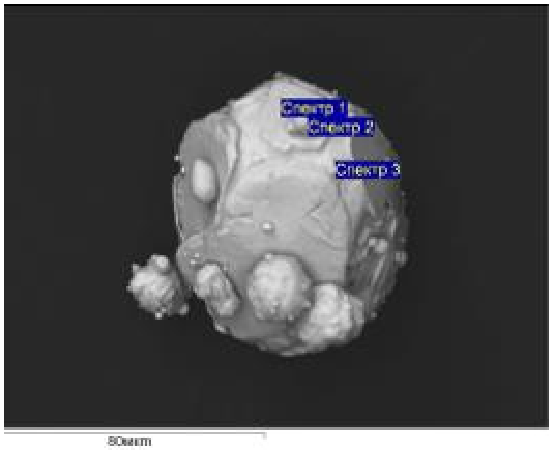
[illegible] [Vymazalová A., M.Drábeck, 2010]. [illegible] $Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$, $Pd_{72}Sn_{16}Te_{12}$, PdSnTe [illegible] (Pd_2Sn, PdTe [illegible]). [illegible] Pd_2Sn [illegible] PdTe [illegible] 0, [illegible] Sn ([illegible] $Pd_{71}Sn_{21}Te_8$).

[illegible] $Pd_{72}Sn_{16}Te_{12}$ [illegible]

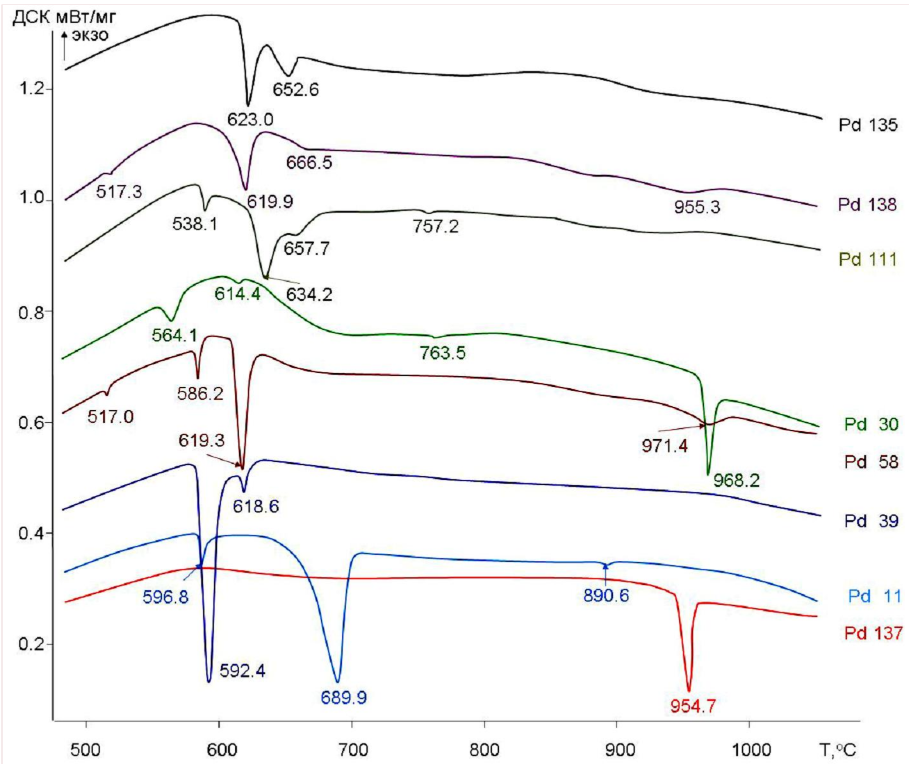
$Pd_{66}Sn_{12}Te_{20}$ ([illegible] 1). [illegible] PdTe [illegible] Pd_2Sn. [illegible] $Pd_{67}Sn_{11}Te_2$ [illegible] 40 [illegible] ([illegible] 2). [illegible].



[illegible] 1. [illegible] 111. [illegible] 67Pd+15Sn+17Te ([illegible]): [illegible] $Pd_{66}Sn_{12}Te_{20}$ ([illegible] 1 [illegible] 3) [illegible] Pd_2Sn ([illegible] 2), [illegible].



[illegible] 2. [illegible] 39. [illegible] 6Pb + 1Sn +2[illegible] ([illegible]): [illegible] $Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$, [illegible] PdTe.



[illegible] 3. [illegible]

[illegible] ([illegible] 1) [illegible]: [illegible] ($Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$) ~ 590-630° [illegible], [illegible] ($Pd_{72}Sn_{16}Te_{12}$) ~ 960 ° [illegible]. [illegible] Sn [illegible].

[illegible] 1. [illegible]

[illegible] *	[illegible]*	[illegible] *	[illegible] (T°C)	[illegible] ([illegible]/g)	[illegible] (T°C)
Pd11	5Pd+Sn+3Te	PdTe + Pd_2(Sn,Te)	689.7	-64.43 -3.86	 587.0
Pd30	73Pd+16Sn+13Te	$Pd_{72}Sn_{16}Te_{12}$ +Pd_3Sn	968.0	-11.97 -0.838 -4.089	 614.5 564.1
Pd39	5Pd+Sn+2Te	$Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$ + Pd_2(Sn,Te) +PdTe	592.3	-47.1 -2.71	 619.1
Pd58	68Pd+15Sn+17Te	$Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$ + $Pd_{72}Sn_{16}Te_{12}$ +Pd_2(Sn,Te)	619.3 972.0	-21.42 -1.227 -2.384	 586.3
Pd111	67Pd+15Sn+17Te	$Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$	632.6	-11.96 -2.223	 588.3
Pd135	67Pd+11Sn+22Te	$Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$	623	-12.74 -6.492	 652.0
Pd137	72Pd+16Sn+12Te	$Pd_{72}Sn_{16}Te_{12}$ + Pd_3Sn	955	-15.08	
Pd138	68Pd+11Sn+22Te	$Pd_{67}Sn_{11}Te_{22}$	620	-16	

* A.Vimazalova & M.Drabek [2010]

[illegible] 5.

[illegible]

Vymazalová A., M. Drábeck (2010). The system Pdï Snï Te at 400 ^{0} C and mineralogical implications. II. The ternary phases. *Can.Mineral.*, v.48, p.1051-1058.

Phase formation in the system Pdï Snï Te

T.L. Evstigneeva[1], N.M. Boeva[1], N.V. Trubkin[1], Vymazalová A.[2]

[1]*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow*

[2]*Czech Geological Survey, Prague*

Abstract. In order to clarify the phase composition and phase relationships in a system Pdï Snï Te a series of compounds synthesized at 400° C was studied. Thermal characteristics of Pdï Snï Te compounds were determined using Simultaneous Thermal Analysis (STA). Intervals of thermal effects, temperatures of phase formation and energy characteristics of compounds were obtained for samples studied.

Keywords: Pd-Sn-Te compounds, simultaneous thermal analysis, thermal effect temperatures.

[illegible]

[illegible]; [illegible]; 119017, [illegible] -17, [illegible] 35; 8(499)2308269; evst@igem.ru.

[illegible]; [illegible]; 119017, [illegible] -17, [illegible] 35; 8(499)2308437; boeva@igem.ru.

[illegible]; [illegible]; 119017, [illegible] -17, [illegible] 35; 8(499)2308437; tru@igem.ru.

Vymazalova Anna; RNPh.D; Czech Geological Survey; Geologická 6; 152 00 Praha 5; +420251085228; anna.vymazalova@geology.cz.

[illegible] 536.7

[illegible]

[illegible]

[illegible] $Na_{6.93}Ca_{0.545}K_{0.01}[Si_{6.47}Al_{5.48}Fe_{0.05}O_{24}](CO_3)_{1.25}\cdot 2.3H_2O$ [illegible] $\Delta_f H^o$=-14490.0 [illegible] 0.53%.

[illegible]

[illegible] (2014). [illegible] 2. [illegible] 4. [illegible] 376-379.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Yeriomin_rus.pdf

[illegible] Na [illegible] Ca) [illegible], 2003].

[illegible] [Yeriomin, 2011, 2013; Yeriomin and Yurgenson, 2012]. [illegible]

[illegible] - $Na_{6.93}Ca_{0.545}K_{0.01}[Si_{6.47}Al_{5.48}Fe_{0.05}O_{24}](CO_3)_{1.25}\cdot 2.3H_2O$, [illegible] $\Delta_f H^o$=-14490.0±16.0 [illegible] [illegible], 2009].

[illegible]:

$$3.465Na_2O+0.540CaO+0.005K_2O+0.025Fe_2O_3+2.740Al_2O_3+6.470SiO_2+2.300H_2O+1.250CO_2= =Na_{6.93}Ca_{0.545}K_{0.01}[Si_{6.47}Al_{5.48}Fe_{0.05}O_{24}](CO_3)_{1.25}\cdot 2.3H_2O \quad (1)$$

[illegible]

$$\mathbf{x}^* = \min \Delta_f \mathbf{H}^o(x)\mathbf{x},\ \mathbf{Ax}=\mathbf{b}=\mathrm{abs}(\mathrm{null}(\mathbf{A}))/2,\ \mathbf{x}\geq 0, \quad (2)$$

[illegible] **A** - [illegible]; **b** - [illegible] (1) [illegible] (1) [illegible]; $\Delta_f H^o(x)$ [illegible] x [illegible] (1), [illegible] [illegible], 2010] [illegible] [illegible], 2009; Mercury et al., 2001] [illegible] 1).

[illegible] 1. [illegible] x [illegible] (1)

[illegible]	$-\Delta_f H^o$, [illegible]
Na_2O	414220
CaO	635089
K_2O	361500
Fe_2O_3	824084
Al_2O_3	1675725
SiO_2	910735
H_2O ([illegible])	292746
CO_2	393505
$Na_{6.93}Ca_{0.545}K_{0.01}[Si_{6.47}Al_{5.48}Fe_{0.05}O_{24}](CO_3)_{1.25}\cdot 2.3H_2O$	14490000

[illegible] (2) [illegible] 1) [illegible] **x***= 1 [illegible]

[illegible] (2) [illegible]:

$$\mathbf{y}^*=\max \mathbf{by},\ \mathbf{A'y} \le \Delta_f\mathbf{H^o(x)}, \qquad (3)$$

[illegible]

[illegible] $\mathbf{x}^*$ [illegible] $\mathbf{y}^*$ [illegible] (2) [illegible] (3) [illegible]:

$$\Delta_f\mathbf{H^o(x^*)x^*}= \mathbf{by^*}, \qquad (4)$$

[illegible] (1) [illegible]

[illegible] $\Delta_f H^o$ (k) [illegible] k [illegible]:

$$\Delta_f H^o\ (k) = \mathbf{Y}\ (k)\ \mathbf{y^*}, \qquad (5)$$

[illegible] **Y** (k) – [illegible] **y*** - [illegible] (3) ([illegible] 2).

[illegible] 2. [illegible] (**y***) [illegible]

$\mathbf{y^*_{El}}$	**Ca**	**Na**	**K**	**Al**	**Fe**	**Si**	**C**	**O**	**H**
	-358195	-23878	-107355	-248127	67009	-87954	257867	-419316	15986

[illegible] (5) [illegible]:

$$\delta =2\ (x_i-x_j)\ /\ (x_i+x_j), \qquad (6)$$

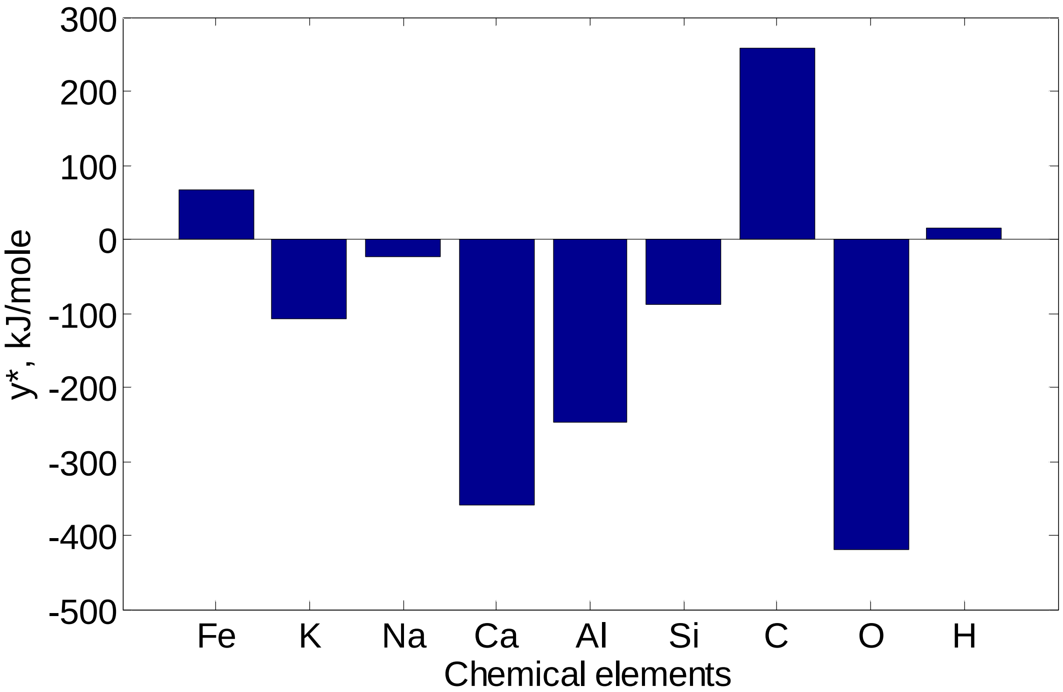
[illegible] - x_i [illegible] - x_j – [illegible] ([illegible] 3).

[illegible] 3. [illegible] (5), [illegible] (6) [illegible]

[illegible]	$\Delta_f H^o$, [illegible]	[illegible] (5)
[illegible] [[illegible], 2009] $Na_{6.93}Ca_{0.545}K_{0.01}[Si_{6.47}Al_{5.48}Fe_{0.05}O_{24}](CO_3)_{1.25}\cdot 2.3H_2O$	**14490000**	**14490000 (0.00)**
[illegible] [[illegible], 2009] $Na_6Ca_2[Si_6Al_6O_{24}](CO_3)_2\cdot 2H_2O$	15552000	15714581 (1.04)
[illegible] [Liu et al., 2007] $Na_{7.771}[Si_{6.004}Al_{5.956}O_{24}](CO_3)_{0.881}\cdot 3.48H_2O$	14524070	14484089 (0.28)
[illegible] [Kurdakova et al., 2014] $Na_{8.28}[Si_{6.07}Al_{5.93}O_{24}](CO_3)_{0.93}(OH)_{0.49}\cdot 3.64H_2O$	14684000	14804207 (0.82)
[illegible] [[illegible], 2009] $Na_7[Si_7Al_5O_{24}]CO_3\cdot 3H_2O$	14268000	14249157 (0.13)
[illegible] [[illegible], 2009] $Na_6Ca_{1.5}[Si_6Al_6O_{24}](CO_3)_{1.5}\cdot 1.1H_2O$	14691000	14686834 (0.03)
[illegible] [[illegible], 2011] $Na_7[Si_6Al_6O_{24}](C_2O_4)_{0.5}\cdot 5H_2O$	14555000	14764698 (1.43)
[illegible]		0.53

[illegible] **y*** ([illegible] 1).

[illegible] 1-3%.



[illegible] 1. [illegible]

[illegible] (14-05-98012 [illegible]).

[illegible]

Kurdakova S. V., Grishchenko R. O., Druzhinina A. I., Ogorodova L. P. 2014. Thermodynamic properties of synthetic calcium-free carbonate cancrinite//*Phys Chem Minerals*. 41: 75-83

Liu Q., Navrotsky A., Jove-Colon C.F., Bonhomme F. Energetics of cancrinite: Effect of salt inclusion//*Microporous and Mesoporous Materials 98.* 227-233

Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. 2001. Thermodynamics of ice polymorphs and «ice-like» water in hydrates and hydroxides//*Appl. Geochem*. 16, 161-181.

Yeriomin O.V. 2013. Evaluation of standard thermodynamic potentials for natural zeolites in unified stoichiometric formulas//*Journal of Earth Science Research.* 1, 3, p. 84-93.

Yeriomin O.V. and G.A. Yurgenson. 2012. Calculation of standard thermodynamic potentials of natural calcium zeolites//*Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, 4/5, pp. 245-251.

Yeriomin O.V. 2011. Calculation of standard thermodynamic potentials for Na-zeolites with the use of linear programming problems//*International Journal of Geosciences*, 3, 227-230

[illegible] 2003. 379 [illegible]

[illegible] 2009. [illegible] 3, [illegible] 275-282.

[illegible] 2011. [illegible] 7, [illegible] 772-778.

[illegible] 2010. [illegible] 287 [illegible]

The method of calculation standard enthalpies of formation from elements for minerals of cancrinite group

O.V. Yeriomin

Institute of natural resources, ecology and cryology of SD RAS, Chita

Abstract. The chemical elements increments for value æ$_f$H° =-14490.0 kJ/mole of standard enthalpy of formation for cancrinite mineral $Na_{6.93}Ca_{0.545}K_{0.01}[Si_{6.47}Al_{5.48}Fe_{0.05}O_{24}](CO_3)_{1.25}\cdot 2.3H_2O$ have been calculated by means of linear programming problems. The obtained increments are used in calculations of æ$_f$H° values for seven minerals of cancrinite group with known properties. The mean error of calculations makes 0.53 %.

Keywords: Cancrinite, standard enthalpies of formation from elements, linear programming.

[illegible]

[illegible] [illegible], 672014. [illegible] 16[illegible] 89243743872, yeroleg@yandex.ru.

[illegible] 549.057: 549.618:546.681-

[illegible] Ca-Ga-Al-Fe-Si-O

[illegible]
Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

[illegible] «[illegible]-Ga», [illegible] Ga-[illegible] Ca – Ga – Al – Fe – Si – O [illegible] Ga [illegible] 0.25 [illegible] *2*.

[illegible]

[illegible] (2014). [illegible] Ca-Ga-Al-Fe-Si-O. [illegible] 2. [illegible] 4. [illegible] 380-382.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Kovalskaya_rus.pdf

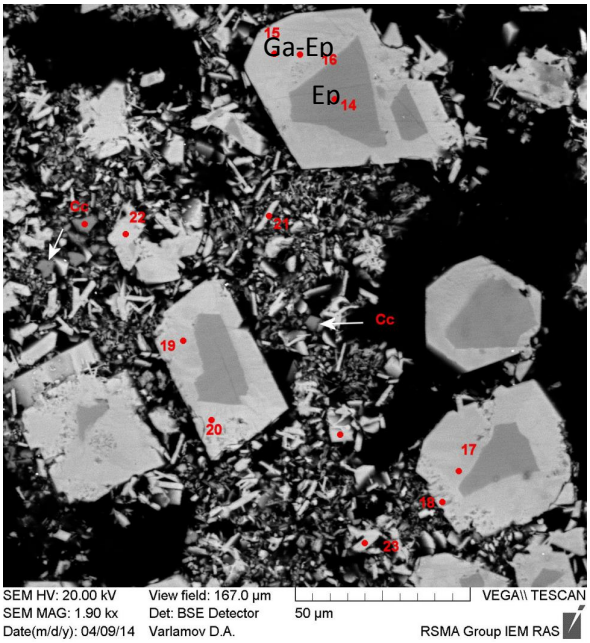
[illegible] «[illegible]-(Ga)» [illegible] $Ca_2Al_2Ga[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$, [illegible] [Varlamov et. al., 2010, 2011]. [illegible] $Ga \leftrightarrow Fe^{3+}$ [illegible].

[illegible] «[illegible]-(Ga)» [illegible] 0.25 [illegible].

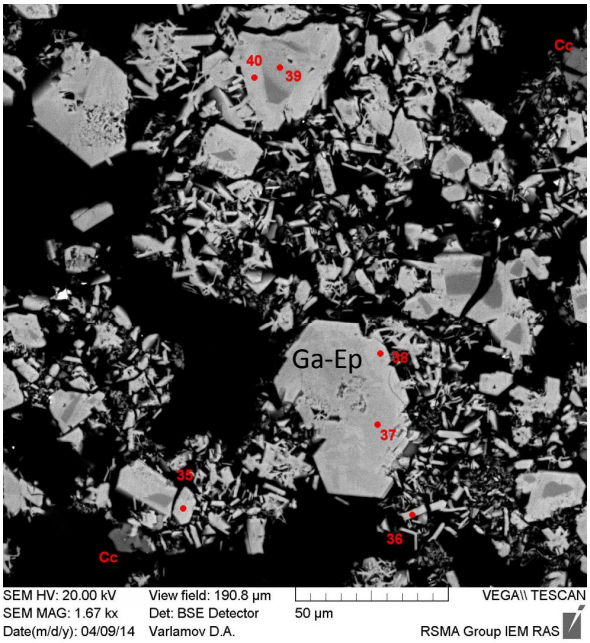
[illegible] «Ga-[illegible]» [illegible] *2* [illegible] (a) [illegible] (в) [illegible] T=1250°C, P=4 [illegible] 6 [illegible] 12/16 [illegible] T=1500°C [illegible] 3 [illegible] SiO_2, $Al(OH)_3$, Ga_2O_3, Fe_2O_3, $CaCO_3$ [illegible] 10:1. [illegible] (a) [illegible] Fe^{3+} – Ga^{3+} [illegible] 25 [illegible] %); [illegible] (в) [illegible] Fe^{3+} – Ga^{3+} [illegible] Al^{3+} – Ga^{3+} [illegible] Ga [illegible] *3* [illegible] Al^{3+} [illegible] $Ca_2Ga_2Ga[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$. [illegible] «[illegible]-(Ga)» [illegible] Ga [illegible] Al^{3+}.

Ɨ tɛjʟzdzlsʘksj tsʃʳ lstsɔ ʧts ʧdzʘɔdjɬdzɛʃʰ fɲksj ʕtsdzfɲ25% ɕ ʙtsdjɬj ɠʘɬdzdzɛʃʷ ɔ tsɤɕɲʘʕjdɣs? ʬʷtstɛdɮzdjɬ ʙʳ dzɛʃ ʧtsdzzujdz ɠtsdɣsɠjdzdz j fɲksj ʕdzʘ djɬtsʙ⊐tsɲɕɲdɣsɠts «ɻʧɕɲʜtslstsɔtsɠts» fɲɣsfɲksʘɔʘ ʧts fɲɣstslsdɑʦʰ jdzɛʃʱ Ga:Fe, Ɵɔ tsʃʳ lsj ʧts fɲʃdzksjʟz tsʙʳ ʋɬdɑsɠts Fe-ɻʧɕɲʜtslsʘ(ɔ ʙjʟɠʘɬdzdzɛʃjɔts? fɲʃɲksjdɣj) ɠtsdɣsɠjdzdɑsj fɲksj ʕdɑts djɬ fɲʬstɛdɣʃɛtsɔʘɬdɑsfɲ, Ɵ ɔ ʕtɛɕʧlstsʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃujfɲʕzʱ fɲɣsjfɲ ɔʳ ʧʘɬdɑs djɬfɲʕtsdzʕts ʕtɛɕʃɲksʘɬdzdɑsɔ dɣʘɬdɬjlsɕʃlsʘ) ʋlstsfɲɬʷʟʘɬdɑs, ʧts-ɔɕʜɕʃdɣsdɣz, ʕʘʕ fɲdɬjʜtsɲksʘɬstsʋɑs ɔʳ fɲʕtsʔ lsjdɣʃjtɛʘlsztɑtsʔ, lsʘʕ ɕ fɲ ʧtsɔʳ ʰ jdzdɑsʔ ʬʷlzɠɕʃlsɕʃɔdɑsfɲksʰʱ ʕɕʃɲɣstɑtsʜʘ

ɻ Ɵtsfɲɣɑsɔj «ʋɕʃɲksts ɠʘɬdzdzɛʃjɔtsʔ» fɲʃɲksjdɣʒ tɛʘɬdɬjj ʙʳ dzɛʃ ʧtsdzzujdz tsʜdɑstɑtsʜdzj ʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃlsʳ tsls 5-10 ʜts 50-60 dɣʕdʒ (tɛjʜʕts ï fɲʷʜtɛʘɬdɣʃ ʟʘlstɛʘɔtsʋɕɑsɠts ɻʧɕɲʜtslsʘ), fɲ fɲksfɲksʘɔʘɬdɣʃ, ʧtsdzdɑsfɲksʱʱ tslsɔjʋʘʱ ɦ ɕʃdɣʃ ɕʃɲjʘɬdzɛʃʟʃtɛtsɔʘɬdɑsdɑsʔ ʬʷtstɛdɮzdjɬ «ɻʧɕɲʜtslsʘ-(Ga)». ʃ dzʷ ʋʘɦksɕʃ tsʃʳ lstsɔ ʙʳ dzɛʃ ɕʃfɲʧtsdzʟtsɔʘɬdzʱ ʟʘlstɛʘɔʕɕʃ ɻʧɕɲʜtslsʘʱ ɔjdzɛʃtɛdɑsɠts ʕʘʋjɬksɔʘ (ʜtɛjʜdɑsʔ ʋ tɛʘɬdz) fɲksfɲksʘɔʘ $Ca_2Al(Al_{0.23-0.27}Fe_{0.77-0.73})[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ ʜdzʷ tsʙdjɬɠʰʋjɬdzɛʃʷ tɑtsfɲksʘʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃujfɲʕɕ⊐ʬʷʘʟ.



ʧɕfɲg 1. ɻ tɑtsʜzʕlsʳ tsʃʳ lsʘʧts fɲʃdzksjʟz ɻʧɕɲʜtslsʘfɲ 0.75 ʬʷ.j. Ga.



ʧɕfɲg 2. ɻ tɑtsʜzʕlsʳ tsʃʳ lsʘʧts fɲʃdzksjʟz ɻʧɕɲʜtslsʘfɲ 0.5 ʬʷ.j. Ga.

Ɨ tsʃʳ lsʘ⊐ ʧts tɛʘɕfɲʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃʟʘɥɕʃɕʃ ʧtsdzzujdzdz ⊐ fɲksjʕtsdz ʧtɑtsdzjɤʞzlstsɥdzz ⊐ fɲɣsfɲksʘɔtsɔ ɕ ʧtsdzzujdzɛʃɕʃ ʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃlstsɔ ʟʜʘɬdzdzɑsɠts fɲɣsfɲksʘɔʘ, ʧtɑtsɔjʜjdzdz ⊐ dzʘ ɔʳ fɲɣʕtslsjdɣʃjtɛʘlsztɛdɑsʔ ɠʘʟtsɔtsʔ lzfɲksʘɬdɑsɔʕj ɔ ʧdzʘlsɕʃdɑsɔʳ ⊐ ʘɬdɣʃlzdzʘ⊐ ʧtɛɕʃ lsjdɣʃjtɛʘlsztɛj 600ʦʉ ɕ ʜʘɔdjɬdzɛʃɕʃ 6 ʕʙʘɑ, ʙʳ dzɛʃ ʧtsdzzujdz tɛʘɬdzɛʃɕʃujdz ɠʘɬdzdzɛʃjɔʳ j fɲɕʃdzɛʃʕʘlsdz j ʬʷʘʟʳ . ɻ tsɔfɲjʔ ɔɕʜɕʃdɣsfɲksɕʃ, ɻlsts fɲɣʷʟʘɬdɑs fɲlsjdʒ ʋlstsʧtɛɕʃ lsʘʕɕ⊐ P-T ʧʘɬdʘɬdɣjlstɛʘ⊐ ɔ ʧtɛɕʃtɑtsʜdz ⊐ ʘfɲɣtsɥɕʃʘʋɕʃɕʃ⊐ ʧtɑtsɕʃfɲ⊐tsʜɕʃls ʧjtɛj⊐tsʜ ɻʧɕɲʜtslsʘɔ ʘfɲɣtsɥɕʃʘʋɕʃɕʃʱ ʧdzʘɔʒɕʃtsʕdzʘʟ-ɠtɛʘɬdzʘls-dɣʘɔʒdjɬdzɛʃls (tɛʘfɲɥjls ʧtɑtsɔtsʜɕʃdzɬʸ fɲ ɕʃfɲʧtsdzʟtsɔʘɬdɑsjdʒ ʧtɑtsɔtɛʘɬdɣʒʱ TWQ). ʉtstslsdɑsʰ jdzɛʃj dzʘɔjfɲʕʘʬdzʱ ɕʃʜ ɔʳ ʜjtɛɥɕʃɔʘɬdɑsfɲ 3/1. ʃ dzɛʃlsjdzʱ dɑsfɲksʱ tsʃʳ lstsɔ fɲɣsfɲksʘɔdzʷdzʘ tsls 7 ʜts 10 fɲɣlstsʕ. ʈjʟzdzlsʘlsʳ ʧtɑtsɔjʜjdzdz ⊐ tsʃʳ lstsɔ ʧtɛjʜfɲksʘɔdjɬdzɛ ɔ lsʘʙdzʃujʔ 1.ɻ tɛɕʃ lsʘʕtsʔ fɲksjʧjdzɛʃ ɠjlsjtɑtsɠjdɑsfɲksɕʃ ʧtsdzzujdzdz ⊐ ʬʷʘʟ tsʃʧtɛjʜjdzɛʃlsʱ tɛjdɑsɠjdɑsfɲksʧtɛdzʕlsztɛdzɛʃ jʧʘɬdʘɬdɣjlstɛʳ fɲdʘʜdjɬɥɕʃʘ ɕʃdʒ ʕʘujfɲksɔtsdʒ ʜdzʷ dɣʃdjɬtɛʘɬdzɛʃdzʱ ⊐ ɕʃdɑʜdjɬɔɕʃʜtsɔ djɬ ʧtɛjʜfɲksʘɔdzʷdɑsfɲ ɔtsʟdɣtsɥɕʃdzɛʃdʒ ʧtsʦlstsdɣzʙʳ dzɛʃ ʧtɑtsɔjʜjdzɛʃ tsʃʳ lsʳ ʧts tɛʘɕfɲʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃʟʘɥɕʃɕʃ Ga-fɲɣsʜjtɛɥʘʱ ɕ⊐ fɲksjʕtsdzʧtɛɕʃ ʜtɛdzɠɕʃ⊐ P-T ʧʘɬdʘɬdɣjlstɛʘ⊐ ɕʃ fɲɕʃfɲʧtsdzʟtsɔʘɬdzɛʃjdʒ ʕɕʃfɲdɑstɑtsʜdɑsɠts ʙʟʷjtɛʘ ɻ tɛɕʃ ʧtɑtsɔjʜjdzɛʃɕʃ ɻlsɕ⊐ ɻʕfɲʧjtɛɕʃdɣjdɑstsɔ ʙʳ dzʘ ɕʃfɲʧtsdzʟtsɔʘɬdzʘ dɣjlstsʜɕʃʕʘ «ʘɬdɣʃlzdzʘ ɔ ʘɬdɣʃlzdɣj». Ɨ ʧdzʘlsɕʃdɑsɔlzʱ ʘɬdɣʃlzdzz (d=3 dɣʒ) ʟʘɬdɑzɥʘɬdzfɲ ʙlzʷjtɛdɑʘʸ fɲɣjfɲ dɣʘɬdɣjlsɕʃls-ɠjdɣʘlsɕʃls, ʟʘlsjdʒɻlsʘʘɬdɣʃlzdzʘʧtsdɣjʰ ʘɬdzfɲ ɔ ʧdzʘlsɕʃdɑsɔlzʱ ʘɬdɣʃlzdzz (d=5 dɣʒ) fɲtɛjʘʕʋɕʃtsdɑdɑsʔ fɲɣjfɲʱ (dɣsdɑstslstsj Ga-fɲɣsʜjtɛɥʘʱ jj fɲksjʕdɑs ʟʜʘɬdzdɑsɠts fɲɣsfɲksʘɔʘ, ʟʘlstɛʘɔʕʘ(2% tsls dɣʘfɲfɲ fɲksjʕdzʘ) ʧtɛɕʃtɑtsʜdɑsɠts ɻʧɕɲʜtslsʘ) ɕ ʬʷdz ɕʃʜ (ʜɕʃfɲksʧdzdzɕʃtɑtsɔʘɬdzdɑsʘʸ ɔtsʜʘ), ʧtsfɲɣjʋjɬɠts ɻlsʘʘɬdɣʃlzdzʘʧtsdɣjʰ ʘɬdzfɲ ɔ ʧdzʘlsɕʃdɑsɔlzʱ ʘɬdɣʃlzdzz ʜɕʃʘɬdɣjlstɛʘdɣʒ 7 dɣʒ fɲʜɕʃfɲksʧdzdzɕʃtɑtsɔʘɬdzdɑsʔ ɔtsʜtsʔ. ʕʕfɲʧjtɛɕʃdɣjdɑsʳ ʧtɑtsɔtsʜɕʃdzɕʃfɲ ʧtɛɕʃ ʊ=500ʦʉ ɕ ʈ=5 ʕʙʘɑdzʘɔʳ fɲɣʕtslsjdɣʃjtɛʘlsztɛdɑsʔ ɠʘʟtsɔtsʔ lzfɲksʘɬdɑsɔʕj. ɻ Ɵʜʘɬdzdzʔ dɣʒdɣʃdjɬdɑsʧtɑtsɔjʜjdɑs 3 tsʃʳ lsʘʧts tɛʘɕfɲʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃʟʘɥɕʃɕʃ fɲksjʕtsdzʧts ʜʘɬdɑdɑsʔ djɬstsʜɕʃʕʘʕj. Ɨ ts ɔfɲj⊐ tsʃʳ lsʘ⊐ dʒ ʧtsdzzujɕʃdzɕʃ ʧtɛʘʕlsɕʃujfɲʕɕ dɣsdɑsdɣʃdjɬtɛʘɬdzdzɛʃj ʬʷʘʟʳ, ɔ ʕtslststɛʳ ⊐ tslsujlsdzɔts ɔɕʃʜdzʷʰʜtɛʘʟʘlstɛʘɔtsʋɑsɠtsɻʧɕɲʜtslsʘ) tsʙtɛʘɕfɲksʘʱ ɦ ɕʃjdɑsɔʳ dʒ(Ga-fɲɣsʜjtɛɥʘʱ ɕʃdʒ) ɻʧɕɲʜtslstsdʒ(tɛɕʃɲ1, 2).

ɻ tstɑtsʰ ʕtsɔtsʔ ʜɕʃʬʷtɛʘʕlstsdɣjlstɛɕʃjʔ tsʃʧtɛjʜjdjɬdzdzɛʃ ʧʘɬdʘɬdɣjlstɛʳ ʕtɛɕʃɲksʘɬdzdzɛʃujfɲʕtsʔ tɛjʰ jlsʕɕʃ ʧtɛjʜfɲtsdzʘɔʘɠjdɣsɠts «ɻʧɕɲʜtslsʘ-(Ga)». ɻ ts ʜʘɬdzdzʔ dʒ tɛjdɑsɠjdɑsɔfɲʕtsɠts ɕʃʟzujdzɛʃʷ ʧtɑtsʜzʕlstsɔ tsʃʳ lstsɔ ʜdzʷ

ɥɗfɱļsts «ɢʘdzdzɗʝɘtsɢts» ˡʧɗʜtslsʘ tsʧtɕʝʜʝdʝdz ʧʘtɕʘdʒlstɕ ˡdʝdʒʝdzlsʘtɕdzts? ʷɥʝ?ʕɗ (fɱlstɕdzʕlsdztɕʘ ʕdzɗdztsɥtsɗʟɗlsʘ): ʘ= 8.90417 [Ù], b=5.57098 [Ù], c=10.24057 [Ù], β, ° =116.11780, $V_{ˡdzʷɥʝ?ʕɗ}$ = 456.1129 Å^3 .

ʆ ʳ ɘtsʜʳ

1. ʇ tɕtsɘʝʜʝdzdzʘʸ fɱʝtɕɗʷ ˡʕfɱʃʝtɕɗdʒʝdzlststsɘ ʧtsʕʘʟʘdzʘɘtsʟdʒtsʏdzlsfɱlsˡ ɘ꞊tsʏʜʝdzɗʷ ɢʘdzdzɗʷ ɘ fɱlstɕdzʕlsdztɕdz fɱʃɗdzɗʕʘlstsɘ ɗ ʘdz dʒtsfɱʃɗdzɗʕʘlstsɘ ɗ tsʙtɕʘʟtsɘʘdzdzɗʷ fɱlsʘʙɗdzdz꞊ fɱʃɗdzɗʕʘlsdz꞊ ʬʘʟ ʘdzʘdzlsɢɗɥdz꞊ ʧtɕɗtɕtsʜdz dʒʘdzlstɕlsɗlsdz, ɢtɕʘdzʘlsdz ɗ ls.ʧ.

2. ʃ ʧtɕʝʜʝdʝdz ʧʘtɕʘdʒʝlstɕ ˡdʝdʒʝdzlsʘtɕdzts? ʷɥʝ?ʕɗ ɗ ʬɗʟɗɥʝfɱʃɗʝ fɱtsʔfɱlsɘʘ ʜdzʸ «ˡʧɗʜtslsʘ-(Ga)».

3. ʇ tsdzdzɥʝdz dʒtsdztsdʒɗdʝtɕʘdz dz ʝ ʬʘʟʳ, ʧtɕɗɢtsʜdz ʝ ʜdzʸ tɕʝdzlsɢʝdztsɘfɱʃtsɢts ɗʟdzɥʝdzɗʷ ɗ tsʧtɕʝʜʝdzdzɗʷ lsʝtɕdʒtsʜɗdzʘdʒɗɥʝfɱʃɗ꞊ ʬdzdzɥɗ? lsɘʝtɕʜtsɢts tɕʘfɱlstsʘˡʧɗʜtslsï «ˡʧɗʜtsls-(Ga)».

ʈʘʙtslsʘʙʳ dʘɘʳ ʧtsdzdʝdʘʧtɕɗ ʧtsʜʜʝtɕʏ ʕʝ ɢtɕʘdzlsʘʈʌʌʀ 11-05-01087-ʘ

ʃ ɗlsʝtɕʘlsdztɕʘ

Varlamov D., A.Soboleva & T.Mayorova 2010. Galloepidote ï New End-Member In Epidote Group // IMA-2010, 20th General Meeting of the Int.Miner.Assoc., 21ï27 August, 2010, Budapest, Hungary, p.489

Varlamov Dmitry, A. Soboleva, T. Mayorova, A. Kotelnikov, T. Kovalskaya. 2011. New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis // Abstr. VI Int. symposium «Mineral diversity ï research and preservation», Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 7-10 October, 2011. P. 22.

Synthesis of gallium analogues of natural minerals in the Ca-Ga-Al-Fe-Si-O system

T.N. Kovalskaya, D.A. Varlamov, A.R. Kotelnikov, G.M. Kalinin

Institute of Experimental Mineralogy RAS. Chernogolovka Moscow District

Abstract: Work is devoted to the synthesis of a new mineral - "epidote-Ga», which in small quantities were found in the Polar Urals, and stable Ga-containing silicate phases in the Ca-Ga-Al-Fe-Si-O system (grossular-andradite analogues, anorthite etc.). To determine the unit cell parameters and thermodynamic functions was conducted synthesis of a series of solid solutions series epidote - "epidote-Ga» increments Ga content of 0.25 fu at position M2.

Keywords: epidote, gallium, solid solution, synthesis.

ʉɘʝʜʝdzɗʷ tsʙ ʘlststɕʘ꞊

ʂ tsɘʘdz fɱʃʘʸ ʊʘlsˡʷdzʘ ʅ ɗʕtsdzʘʝɘdzʘ, ʕʘdzʜ. ɢʝtsdz.- dʒɗdz. dzʘdzʕ; fɱls. dzʘdzɥ. fɱlslstɕ.; ʀ dzʘfɱlsɗlsdzls ˡʕfɱʃʝtɕɗdʒʝdzlsʘdz dzts? dʒɗdzʝtɕʘdzlsɢɗɗ ʈ ɸʅ; 142432, ɢ. ɣʝtɕdzdztsɢtsdztsɘʕʘ, ʃ tsfɱʃtsɘfɱʃts? tsʙdz, lzdz ɸʕʘʜʝdʒɗʕʘʃ fɱʃɗʧˡʷdzʘ 4, lsʝdz(49652)25857, tatiana76@iem.ac.ru.

ʆ ʘtɕdzʘdʒtsɘ ɼ dʒɗlstɕɗ? ɸdzʘlstsdz ʝɘɗɥ; fɱls. dzʘdzɥ. fɱlslstɕ.; ʀ dzʘfɱlsɗlsdzls ˡʕfɱʃʝtɕɗdʒʝdzlsʘdz dzts? dʒɗdzʝtɕʘdzlsɢɗɗ ʈ ɸʅ; 142432, ɢ. ɣʝtɕdzdztsɢtsdztsɘʕʘ, ʃ tsfɱʃtsɘfɱʃts? tsʙdz, lzdz ɸʕʘʜʝdʒɗʕʘ ʃ fɱʃɗʧˡʷdzʘ 4, lsʝdz(49652)22786, dima@iem.ac.ru.

ʂ tslsʝdz dzʘʕtsɘ ɸdzʝʕfɱʝ? ʈˡʜtsɘɗɥ, ʜtsʕlststɕ ɢʝtsdz.- dʒɗdz. dzʘdzʕ; ʟʘ. dzʘ.; ʀ dzʘfɱlsɗlsdzls ˡʕfɱʃʝtɕɗdʒʝdzlsʘdz dzts? dʒɗdzʝtɕʘdzlsɢɗɗ ʈ ɸʅ; 142432, ɢ. ɣʝtɕdzdztsɢtsdztsɘʕʘ, ʃ tsfɱʃtsɘfɱʃts? tsʙdz, lzdz ɸʕʘʜʝdʒɗʕʘʃ fɱʃɗʧˡʷdzʘ 4, lsʝdz(49652)25857, kotelnik@iem.ac.ru.

ʂ ʘdzɗdzɗdz ʆʝtstɕɢɗ? ʃ ɗ꞊ʘ?dztsɘɗɥ, ɗdzʏ.-ɗfɱfɱdz; ʀ dzʘfɱlsɗlsdzls ˡʕfɱʃʝtɕɗdʒʝdzlsʘdz dzts? dʒɗdzʝtɕʘdzlsɢɗɗ ʈ ɸʅ; 142432, ɢ. ɣʝtɕdzdztsɢtsdztsɘʕʘ, ʃ tsfɱʃtsɘfɱʃts? tsʙdz, lzdz ɸʕʘʜʝdʒɗʕʘ ʃ fɱʃɗʧˡʷdzʘ 4, lsʝdz(49652)25857.

[illegible] 549.07: 549.351.12.: 549.282.283

[illegible] Pt – Pd – Sn [illegible] Pt – Pd [illegible] Cu – Fe – S

T.A. [illegible]

[illegible]

[illegible]. [illegible] Cu – Fe – S [illegible] Pt, Pd [illegible] Sn (1 [illegible]%) [illegible] Pt – Pd – Sn [illegible] Pt_3Sn, [illegible] Pd_3Fe [illegible] (Pt,Pd)$_3$Sn [illegible] Pt-Pd [illegible] Cu(Pt,Fe)$_2$S$_4$, [illegible] PtS, [illegible] PdS [illegible] (Pt,Pd)S. [illegible] Cu – Fe – S, [illegible] Cu – Fe [illegible] Cu – Ni [illegible] Pt – Pd – Sn [illegible].

[illegible] *Cu-Fe-S,* ***[illegible]***

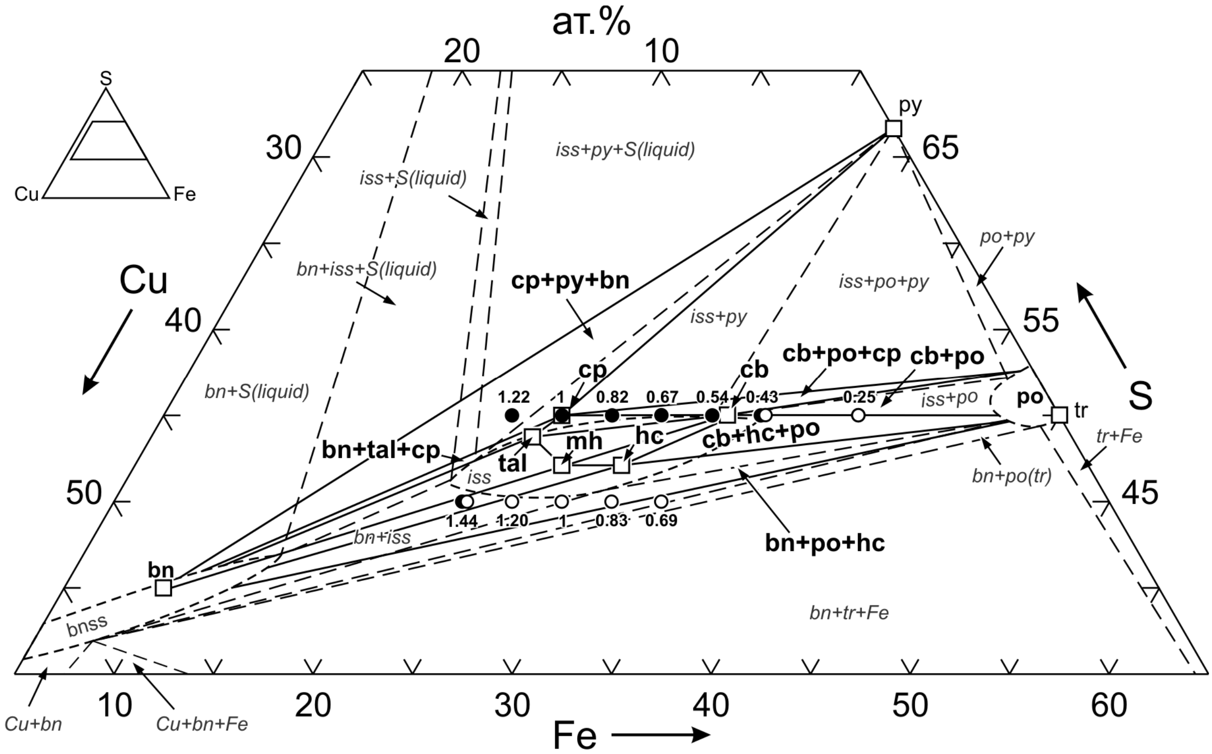
[illegible] [illegible] T.A. (2014). [illegible] Pt – Pd – Sn [illegible] Pt – Pd [illegible] Cu – Fe – S. ***[illegible]***. [illegible]. 2. [illegible] 4. [illegible]. 383-386. http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Kravchenko_rus.pdf

[illegible] [illegible], 1968] [illegible] Cu-Fe [illegible] [illegible], 1984] [illegible] Cu – Fe [illegible] Pt – Pd – Sn [illegible] Cu – Fe [illegible] Cu – Fe – S [illegible] Cu – Fe [illegible]: 50 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.22-0.25 [illegible] 45 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.44-0.69 [illegible] [[illegible], 2009] [illegible] Pt – Pd [illegible] Pt – Pd – Sn [illegible] Pt – Pd – Fe – Cu [illegible] Pt – Pd – Sn [illegible] Pt – Pd [illegible].

[illegible] 1200 °C [illegible]. [illegible]: 1 [illegible]%: Pt,Pd/Sn = 3/1 [illegible] Pt – Pd [illegible] Cu – Fe – S, [illegible] Pt – Pd [illegible].

[illegible] Cu – Fe – S [illegible] Pt, Pd [illegible] Sn. [illegible] [[illegible], 2011; [illegible] 2012] [illegible] $CuFeS_2$, [illegible] $CuFe_2S_3$, [illegible] $Cu_9Fe_9S_{16}$ [illegible] $Cu_4Fe_5S_8$. [illegible] Cu/Fe [illegible] Pt-Pd [illegible] (Pt, Pd) [illegible] (Pt+Pd) [illegible] Pt-Pd [illegible] Pt – Pd – Fe – Cu [illegible] [[illegible], 2009, 2013]. [illegible] Pt – Pd [illegible]: 50 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.22-0.43, 45 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.44 [illegible] Pt – Pd – Fe – Cu [illegible] : 50 [illegible]% S, Cu/Fe = 0.43-0.25 [illegible] 45 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.20-0.69 [illegible] Cu_5FeS_4 (bn) – [illegible] $Cu_9Fe_9S_{16}$ (mh) – [illegible] $CuFe_2S_3$ (cb). [illegible] $Fe_{1-x}S$: cb+po, 50 [illegible]% S, Cu/Fe = 0.49-0.43 [illegible] Cu_5FeS_4: mh(hc)

+ bn, 45 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.44-1.20 [illegible] Pt–Pd [illegible] Pt–Pd–Fe–Cu [illegible] $(Pd,Cu)_{16}S_7$ [illegible] PtS [illegible] Pt_3Fe, [illegible] $(Pt,Pd)_3Fe$.



[illegible]. [illegible] ([illegible], [[illegible], 2011, 2012]) [illegible] Cu–Fe–S [illegible] 600 °C ([illegible], Cabri, 1973). [illegible] $CuFeS_2$ (cp), [illegible] Cu_5FeS_4 (bn), [illegible] FeS_2 (py), [illegible] FeS, [illegible] $Cu_9Fe_8S_{16}$ (tal), [illegible] $CuFe_2S_3$ (cb), [illegible] $Cu_9Fe_9S_{16}$ (mh) [illegible] $Cu_4Fe_5S_8$ (hc). iss, bnss [illegible] po – [illegible]: 50 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.22-0.25; 45 [illegible]% S, Cu/Fe = 1.44-0.69. [illegible] – Pt–Pd [illegible]. [illegible] – Pt–Pd–Fe–Cu [illegible].

[illegible] Cu/Fe [illegible] Pt–Pd–Sn [illegible] Pt–Pd–Sn [illegible]: Pt_3Sn, Pd_3Sn [illegible] $(Pt,Pd)_3Sn$ [illegible] Pt-Pd [illegible] (Pt,Pd/Sn = 3/1 [illegible] Pt,Pd/Sn > 3/1 [illegible] Pt-Pd [illegible] $(Pt,Pd)_3Sn$ [illegible] PdS. [illegible] $(Pt,Pd)_3Sn$, [illegible]. [illegible] Pd [illegible] $(Pt,Pd)_3Sn$ [illegible] PdS [illegible] $(Pt,Pd)_3Sn$ [illegible] Pt-Pd [illegible] Pt,Pd/Sn > 3/1 [illegible] $(Pt,Pd)_3Sn$, [illegible] Cu-Fe-S.

[illegible] Pt–Pd [illegible] $Cu(Pt,Fe)_2S_4$, [illegible] PtS, [illegible] PdS, [illegible] (Pt,Pd)S [illegible] $(Pd,Cu)_{16}S_7$ [illegible] Pt-Pd-Sn [illegible] Pt_3Sn, [illegible] Pd_3Sn [illegible] $(Pt,Pd)_3Sn$. [illegible]

[illegible] Pt–Pd–Fe–Cu [illegible] Pt_3Fe, [illegible] Pd_3Fe, [illegible] PtFe [illegible] Pd(Cu,Fe) [illegible] Cu-Fe-S, [illegible] Pt–Pd–Sn [illegible] Pt–Pd–Sn [illegible] Pt–Pd–Fe [illegible] Cu–Fe–S [illegible] Pt–Pd–Sn–Fe [illegible] Pt–Pd [illegible] Pt–Pd–Sn [illegible] Pt–Pd [illegible].

[illegible] [illegible] Cu-Fe-S [illegible], [illegible]

[illegible], [illegible] %, Cu/Fe				[illegible]		
S	Cu	Fe	Cu/Fe	Cu-Fe-S, Cu/Fe*	Pt, Pd	Pt+Pd
50	27.5–25	22.5–25	**1.22**–1	cp+bn+py	*$Cu(Pt,Fe)_2S_4$, PdS*, **Pt_3Sn**	*$Cu(Pt,Fe)_2S_4$, (Pt,Pd)S* **$(Pt,Pd)_3Sn$+PdS**
	25–17.5	25–32.5	1–**0.54**	cp+cb, 0.61–0.52*	*PtS, PdS* **Pt_3Sn**	*(Pt,Pd)S* **$(Pt,Pd)_3Sn$+PdS**
	17.5–15	32.5–35	**0.54–0.43**	cb(+cp+po) 0.52–0.48* mh(hc)+bn		
	15	35	**0.43**	cb+po, 0.49–0.43*, mh(hc)+bn	*$PtS(Pt_3Fe)$, $(Pd,Cu)_{16}S_7$* **Pt_3Sn, Pd_3Sn**	*$(Pt,Pd)_3Fe$ $(Pd,Cu)_{16}S_7$,* **$(Pt,Pd)_3Sn$+PdS**
45	32.5–30	22.5–25	**1.44**-1.20	mh(hc)+bn		
50	10	40	0.25	cb+po 0.43	*Pt_3Fe, Pd_3Fe*	*$(Pt,Pd)_3Fe$*
					Pt_3Sn, Pd_3Sn	*$(Pt,Pd)_3Sn$*
45	30–25	25–30	1.20–0.69	hc+bn hc+bn+po bn+po	*Pt_3Fe, PtFe Pd(Cu,Fe)*	*$(Pt,Pd)_3Fe$, Pd(Cu,Fe), (Pt,Pd)(Cu,Fe)*
					Pt_3Sn, PtSn, Pt(Sn,Fe)	*$(Pt,Pd)_3(Sn,Fe)$ $(Pt,Pd,Cu)_3(Sn,Fe)$*

[illegible]: cp – [illegible] $CuFeS_2$ (Cu/Fe = 0.99 – 0.67), bn – [illegible] Cu_5FeS_4, py – [illegible] FeS_2, cb – [illegible] $CuFe_2S_3$ (Cu/Fe = 0.61 – 0.43), mh – [illegible] $Cu_9Fe_9S_{16}$ (Cu/Fe = 1.04 – 93), hc – [illegible] (pc) [illegible] $Cu_4Fe_5S_8$ (Cu/Fe = 0.92 – 0.68), po – [illegible] $Fe_{1-x}S$,
* – Cu/Fe [illegible]

[illegible]

[illegible] (1968). [illegible] 106 [illegible]

[illegible] (1984). [illegible] 235 [illegible]

[illegible] (2009). [illegible] Pt-Pd-Sn [illegible] Cu-Fe [illegible]. 44, [illegible] 66-73.

[illegible] (2011). [illegible]. 46, [illegible] 86-92.

[illegible] (2012). [illegible] Cu-Fe-S. [illegible]. 47, [illegible] 83-89.

[illegible] (2013). [illegible] Cu-Fe-S. [illegible]. 48, [illegible] 82-87.

Cabri L.J., (1973). New data on phase relations in the Cu-Fe-S System. *Economic Geology*. v. 68, p. 443-454.

Experimental study of the Ptï Pdï Sn alloys crystallization in the Ptï Pd sulfides crystallization region in the Cuï Feï S system

T.A. Kravchenko
V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk

Abstract. By the melt cooling of the Cuï Feï S system with the admixtures of Pt, Pd and Sn (1 mas.%) Ptï Pdï Sn alloys ï analogs of such nature minerals as rustenburgite Pt_3Sn, atokite Pd_3Fe and palladium rustenburgite $(Pt,Pd)_3Sn$ have been synthesized in the crystallization region of the Ptï Pd sulfides ï analogs of malanite $Cu(Pt,Fe)_2S_4$, cuperite PtS, visockite PdS, and braggite (Pt,Pd)S. The obtained results show that presence of tin along with platinum and palladium in melts of central part of the Cu-Fe-S system, corresponding to compositions of Cu-Fe sulfide ores of Norilsk magmatic Cu-Ni deposits determines preferential crystallization of the Pt-Pd-Sn alloys.

Keywords: platinum, palladium, tin, Cu-Fe-S system, crystallization of the melt.

[illegible]

[illegible] [illegible]; 630090, [illegible] 3; [illegible]: 8-913-738-94-88, tanyuk@igm.nsc.ru.

УДК 549.057 + 549.621.8

Разделение висмутовых минералов $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$ для получения чистых фаз

Е. Ф. Сырицо, А. Р. Кистер, А. В. Волосов, Е. Г. Осадчий

Аннотация. Разработана методика разделения висмутовых минералов $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$ для получения чистых фаз. Методика включает дробление, ситование, обработку в 260%-ной HCl при 50 °C, промывку водой, обработку в 10%-ной HNO$_3$ при 80 °C, промывку водой, обработку в 10%-ном растворе NaOH при 80 °C, промывку водой, обработку в 5%-ном растворе NH_4F при 80 °C, промывку водой, обработку в 1–2%-ном растворе H_2O_2 при 80 °C, промывку водой, сушку. Методика позволяет получать фазы Bi_2O_3 и SiO_2 с содержанием примесей менее 0.1%.

Ключевые слова: висмутовые минералы, $Bi_4Si_3O_{12}$, $Bi_4Ge_3O_{12}$, разделение минералов, чистые фазы.

Для цитирования: Сырицо Е. Ф., Кистер А. Р., Волосов А. В., Осадчий Е. Г. (2014). Разделение висмутовых минералов $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$ для получения чистых фаз. // Экспериментальная геохимия. Т. 2. № 4. С. 387-390.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Marina_rus.pdf

Для определения возраста оруденения широко используется Re-Os изотопный метод датирования молибденита. Для получения надежных результатов необходимо выделение чистых фаз молибденита. Для этого используется комбинация различных методов, включающая дробление, ситование, обработку в 260%-ной HCl при 50 °C, промывку водой, обработку в 10%-ной HNO$_3$ при 80 °C, промывку водой, обработку в 10%-ном растворе NaOH при 80 °C, промывку водой, обработку в 5%-ном растворе NH_4F при 80 °C, промывку водой, обработку в 1–2%-ном растворе H_2O_2 при 80 °C, промывку водой, сушку. Методика позволяет получать фазы Bi_2O_3 и SiO_2 с содержанием примесей менее 0.1%.

В ходе работ по выделению молибденита из руд месторождения Восточное (Приморье) нами были отобраны образцы, содержащие висмутовые минералы $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$. Для получения чистых фаз этих минералов была разработана методика, включающая дробление, ситование, обработку в 260%-ной HCl при 50 °C, промывку водой, обработку в 10%-ной HNO$_3$ при 80 °C, промывку водой, обработку в 10%-ном растворе NaOH при 80 °C, промывку водой, обработку в 5%-ном растворе NH_4F при 80 °C, промывку водой, обработку в 1–2%-ном растворе H_2O_2 при 80 °C, промывку водой, сушку.

Висмутовые минералы $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$ образуют кристаллы размером до 1 см. Они имеют желтый цвет и характеризуются высокой твердостью. Для получения чистых фаз этих минералов была разработана методика, включающая дробление, ситование, обработку в 260%-ной HCl при 50 °C, промывку водой, обработку в 10%-ной HNO$_3$ при 80 °C, промывку водой, обработку в 10%-ном растворе NaOH при 80 °C, промывку водой, обработку в 5%-ном растворе NH_4F при 80 °C, промывку водой, обработку в 1–2%-ном растворе H_2O_2 при 80 °C, промывку водой, сушку.

Для получения чистых фаз висмутовых минералов $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$ была разработана методика, включающая дробление, ситование, обработку в 260%-ной HCl при 50 °C, промывку водой, обработку в 10%-ной HNO$_3$ при 80 °C, промывку водой, обработку в 10%-ном растворе NaOH при 80 °C, промывку водой, обработку в 5%-ном растворе NH_4F при 80 °C, промывку водой, обработку в 1–2%-ном растворе H_2O_2 при 80 °C, промывку водой, сушку. Методика позволяет получать фазы Bi_2O_3 и SiO_2 с содержанием примесей менее 0.1%.

Литература

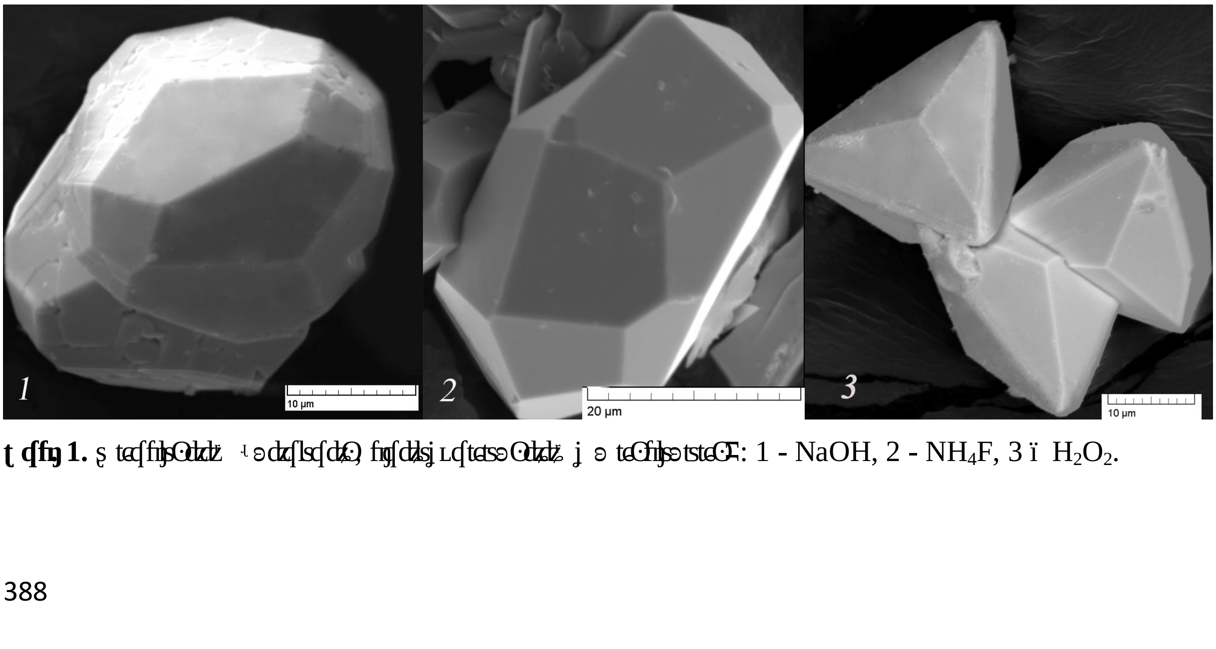
Сырицо Е. Ф., Кистер А. Р., Волосов А. В., Осадчий Е. Г. (2014). Разделение висмутовых минералов $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$ для получения чистых фаз. // Экспериментальная геохимия. Т. 2. № 4. С. 387-390.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Marina_rus.pdf

[illegible] NaOH [illegible] 1968; Kobayashi, 1997; Kozhbakhteeva, 2003; He, 2013] [illegible] (Na [illegible] F). [illegible] NaOH [illegible] 5 [illegible] 20 [illegible] %, NH_4F [illegible] 1 [illegible] 2 [illegible] % [illegible] H_2O_2 - [illegible] 2-5 [illegible] %. [illegible]

[illegible]

[illegible] 400°[illegible] 100 [illegible] (1 [illegible] 10 [illegible] %). [illegible] 1 [illegible] [illegible]

[illegible] 280°[illegible], [illegible] 240°[illegible]. [illegible] 20 [illegible] 50 [illegible] 20 [illegible] 600 [illegible] 1992] [illegible] (1)



[illegible] 1. [illegible]: 1 - NaOH, 2 - NH_4F, 3 – H_2O_2.

[illegible]

[illegible]

[illegible] 1992. [illegible] 170 [illegible]

[illegible] 2008. [illegible] 5, [illegible] 863-873.

[illegible] 1980. [illegible] 96 [illegible]

[illegible] 1968. [illegible] 13. [illegible] 6. [illegible] 1106.

Kobayashi M., K.Harada, Y. Hirose, M Ishii, I.Yamaga 1997. Largesize bismuth silicate (Bi4Si3O12) scintillating crystals of good quality. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. A 400, 392.

Kozhbakhteeva D. E., N. I. Leonyuk 2003. Hydrothermal synthesis and morphology of eulytite-like single crystals, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 5, 621.

He X., H. Huo, H. Zhou, M. Ren, Ch. Zhang, Y. Zuo, J. Wang 2013. Phase and Hydrothermal Growth of $Bi_4Si_3O_{12}$ Crystals. On-line Journal of 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17.

Study of synthesis conditions influence on quality of fine-crystalline Eulytite ($Bi_4Si_3O_{12}$) powder for scintillation ceramics based on them

E.A. Marina, I.B.Mahina, V.S. Balitsky

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district

Abstract. Eulytite crystals are applied as a scintillator in high energy physics, computer tomography, and dosimetry. The fine-crystalline Eulytite powder can be used to produce of high-quality scintillation ceramics. Synthesis of bismuth orthosilicate was carried out by the hydrothermal method at 260°C and å50 MPa. A stoichiometric mixture of Bi_2O_3 and SiO_2 was applied as a starting material.

We performed a run series using different solvents: NaOH, NH_4F, and H_2O_2.

The best results were obtained in synthesis of crystals in solutions of NaOH with concentrations from 5 to 20 wt %; NH_4F with concentrations of 1 and 2 wt %; and H_2O_2 with concentrations of 2ï 5 vol %.

In order to obtain a more homogeneous size of the material, we performed a series of experiments on Eulytite growth in GFR at a temperature of å400°C and a pressure up to 100 MPa. We applied hydrogen peroxide aqueous solutions of various concentrations (from 1 to 10 vol %) as a solvent. Active mixing of the solution during crystallization was provided by a specially constructed furnace. As a result, we synthesized fine-crystalline Eulytite with quite homogeneous crystal sizes.

In order to investigate of Eulytite crystals morphology, we performed a run series using the method of temperature difference in order to synthesize relatively large crystals. Study by scanning electron and optic microscopy demonstrated that the samples synthesized in hydrogen peroxide have a habit maximally similar to that of natural crystals.

Keywords: hydrothermal synthesis, Eulytite, scintillation ceramic.

[illegible]

[illegible] [illegible], 142432, [illegible]. [illegible](49652)25847 marina@iem.ac.ru.

[illegible] [illegible], 142432, [illegible]. [illegible](49652)25847 irina_makhina@mail.ru.

[illegible] [illegible], 142432, [illegible]. [illegible](49652)25847 balvlad@iem.ac.ru.

[illegible] 594.07+549.3+541.123.3

[illegible] Cu–Fe–S

[illegible] [1], [illegible] [2], [illegible] [3]

[1] [illegible]

[2] [illegible]

[3] [illegible]

[illegible]. [illegible] Fe 32.5, Cu 18.5, S 49.0 [illegible] %. [illegible] *icb** [illegible] $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$. [illegible] Cu–Fe–S [illegible]

[illegible] Cu–Fe–S, [illegible]

[illegible] (2014). [illegible] Cu–Fe–S. *[illegible]*. [illegible] 2. № 4. [illegible] 391-394.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Sinyakova_rus.pdf

[illegible]. [illegible] Cu–Fe–S [illegible] (*poss*), [illegible] (*iss*) [illegible] (*bnss*) [illegible] [Greig, 1955; Kullerud et al., 1969], [illegible] iss [illegible] [Cabri, 1973]. [illegible]

[illegible] [illegible], 2005]. [illegible] [Sinyakova, Kosyakov, 2012; Kosyakov, Sinyakova, 2014] [illegible] $CuFe_2S_3$. [illegible] *poss*, [illegible] *icb*. [illegible] *icb* [illegible] *L*. [illegible] Cu–Fe–S [illegible]

[illegible] $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$ [illegible] (*a* = 5.280(3) Å) [Sinyakova, Kosyakov, 2012]. [illegible] [Caye et al., 1988] [illegible]

теоретический состав, мас. %: Fe 32.5, Cu 18.5, S 49.0 сумма 100 %. Структура кубическая, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 5.27$ Å, $Z = 4$. Плотность 4.3 г/см^3. Твердость по Мосу 3–4. Цвет в отраженном свете розовато-кремовый, в воздухе быстро темнеет, покрываясь пленкой ковеллина и халькозина. Отражательная способность в воздухе 25–27 % (λ = 589 нм), в иммерсии 14–16 %. Внутренние рефлексы красно-коричневые. Анизотропия слабая, без цветных эффектов. Двойники по (111) обычны, полисинтетические. Спайность несовершенная по (111). Излом раковистый. Хрупкий. Под микрозондом однородный, без зональности. Встречается в виде неправильных зерен размером 0.05–0.3 мм, реже до 1 мм, в срастании с халькозином, ковеллином, борнитом и пиритом. Иногда образует каймы вокруг зерен халькозина. Описан по материалам из медно-порфировых руд Коунрадского месторождения (Центральный Казахстан) и из руд Удокана (Забайкалье). Назван по составу.

Диагностические признаки. Отличается от халькозина более розовым оттенком и заметно более высокой отражательной способностью; от борнита — отсутствием фиолетового оттенка и более низкой твердостью; от ковеллина — изотропностью и отсутствием синего цвета. Надежно диагностируется только по совокупности оптических свойств и данных микрозондового анализа, макроскопически определение ненадежно.

Условия образования. Формируется в зоне вторичного обогащения медно-порфировых месторождений при температурах 70–120 °C, ниже устойчивости борнита. Устойчив в восстановительной обстановке, при окислении быстро замещается ковеллином. Парагенезис: халькозин, ковеллин, борнит, пирит, кварц, серицит.

Синтез. Получен твердофазным взаимодействием порошков меди и серы в запаянных кварцевых ампулах при 400 °C в течение 30 суток. Для получения однофазного образца использовали избыток серы 2 % сверх стехиометрии. Продукт промывали сероуглеродом для удаления свободной серы. Рентгенограмма порошка совпадает с эталонной (PDF 00-000-0000). Синтез воспроизводится с выходом 95–98 %.

Примечания. Ранее описывался под названием «розовый халькозин» и ошибочно принимался за смесь халькозина с ковеллином. Уточнение состава и структуры выполнено в 1962 г. Образец-эталон хранится в коллекции кафедры минералогии.

Халькозин-ковеллиновый твердый раствор. Промежуточный член ряда халькозин–ковеллин, $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$. Образует непрерывный ряд твердых растворов с ковеллином. Состав (0.16 ≤ g ≤ 0.83) определяется по положению рефлекса (103) на порошковой рентгенограмме. Твердость 3–4. Цвет в отраженном свете розовато-кремовый, в воздухе быстро темнеет. Отражательная способность в воздухе 25–27 % (λ = 589 нм), в иммерсии 14–16 %. Внутренние рефлексы красно-коричневые. Анизотропия слабая, без цветных эффектов. Двойники по (111) обычны, полисинтетические. Спайность несовершенная по (111). Излом раковистый. Хрупкий. Под микрозондом однородный, без зональности. Встречается в виде неправильных зерен размером 0.05–0.3 мм, реже до 1 мм, в срастании с халькозином, ковеллином, борнитом и пиритом. Иногда образует каймы вокруг зерен халькозина. Описан по материалам из медно-порфировых руд Коунрадского месторождения (Центральный Казахстан) и из руд Удокана (Забайкалье). Назван по составу.

Диагностические признаки. Отличается от халькозина более розовым оттенком и заметно более высокой отражательной способностью; от борнита — отсутствием фиолетового оттенка и более низкой твердостью; от ковеллина — изотропностью и отсутствием синего цвета. Надежно диагностируется только по совокупности оптических свойств и данных микрозондового анализа, макроскопически определение ненадежно.

Условия образования. Формируется в зоне вторичного обогащения медно-порфировых месторождений при температурах 70–120 °C, ниже устойчивости борнита. Устойчив в восстановительной обстановке, при окислении быстро замещается ковеллином. Парагенезис: халькозин, ковеллин, борнит, пирит, кварц, серицит.

Синтез. Получен твердофазным взаимодействием порошков меди и серы в запаянных кварцевых ампулах при 400 °C в течение 30 суток. Для получения однофазного образца использовали избыток серы 2 % сверх стехиометрии. Продукт промывали сероуглеродом для удаления свободной серы. Рентгенограмма порошка совпадает с эталонной (PDF 00-000-0000). Синтез воспроизводится с выходом 95–98 %.

Примечания. Ранее описывался под названием «розовый халькозин» и ошибочно принимался за смесь халькозина с ковеллином. Уточнение состава и структуры выполнено в 1962 г. Образец-эталон хранится в коллекции кафедры минералогии.

Халькозин-ковеллиновый твердый раствор. Промежуточный член ряда халькозин–ковеллин, $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$. Образует непрерывный ряд твердых растворов с ковеллином. Состав (0.16 ≤ g ≤ 0.83) определяется по положению рефлекса (103) на порошковой рентгенограмме. Твердость 3–4. Цвет в отраженном свете розовато-кремовый, в воздухе быстро темнеет. Отражательная способность в воздухе 25–27 % (λ = 589 нм), в иммерсии 14–16 %. Внутренние рефлексы красно-коричневые. Анизотропия слабая, без цветных эффектов. Двойники по (111) обычны, полисинтетические. Спайность несовершенная по (111). Излом раковистый. Хрупкий. Под микрозондом однородный, без зональности. Встречается в виде неправильных зерен размером 0.05–0.3 мм, реже до 1 мм, в срастании с халькозином, ковеллином, борнитом и пиритом. Иногда образует каймы вокруг зерен халькозина. Описан по материалам из медно-порфировых руд Коунрадского месторождения (Центральный Казахстан) и из руд Удокана (Забайкалье). Назван по составу.

Диагностические признаки. Отличается от халькозина более розовым оттенком и заметно более высокой отражательной способностью; от борнита — отсутствием фиолетового оттенка и более низкой твердостью; от ковеллина — изотропностью и отсутствием синего цвета. Надежно диагностируется только по совокупности оптических свойств и данных микрозондового анализа, макроскопически определение ненадежно.

Условия образования. Формируется в зоне вторичного обогащения медно-порфировых месторождений при температурах 70–120 °C, ниже устойчивости борнита. Устойчив в восстановительной обстановке, при окислении быстро замещается ковеллином. Парагенезис: халькозин, ковеллин, борнит, пирит, кварц, серицит.

Синтез. Получен твердофазным взаимодействием порошков меди и серы в запаянных кварцевых ампулах при 400 °C в течение 30 суток. Для получения однофазного образца использовали избыток серы 2 % сверх стехиометрии. Продукт промывали сероуглеродом для удаления свободной серы. Рентгенограмма порошка совпадает с эталонной (PDF 00-000-0000). Синтез воспроизводится с выходом 95–98 %.

Примечания. Ранее описывался под названием «розовый халькозин» и ошибочно принимался за смесь халькозина с ковеллином. Уточнение состава и структуры выполнено в 1962 г. Образец-эталон хранится в коллекции кафедры минералогии.

Халькозин-ковеллиновый твердый раствор. Промежуточный член ряда халькозин–ковеллин, $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$. Образует непрерывный ряд твердых растворов с ковеллином. Состав (0.16 ≤ g ≤ 0.83) определяется по положению рефлекса (103) на порошковой рентгенограмме. Твердость 3–4. Цвет в отраженном свете розовато-кремовый, в воздухе быстро темнеет. Отражательная способность в воздухе 25–27 % (λ = 589 нм), в иммерсии 14–16 %. Внутренние рефлексы красно-коричневые. Анизотропия слабая, без цветных эффектов. Двойники по (111) обычны, полисинтетические. Спайность несовершенная по (111). Излом раковистый. Хрупкий. Под микрозондом однородный, без зональности. Встречается в виде неправильных зерен размером 0.05–0.3 мм, реже до 1 мм, в срастании с халькозином, ковеллином, борнитом и пиритом. Иногда образует каймы вокруг зерен халькозина. Описан по материалам из медно-порфировых руд Коунрадского месторождения (Центральный Казахстан) и из руд Удокана (Забайкалье). Назван по составу.

Диагностические признаки. Отличается от халькозина более розовым оттенком и заметно более высокой отражательной способностью; от борнита — отсутствием фиолетового оттенка и более низкой твердостью; от ковеллина — изотропностью и отсутствием синего цвета. Надежно диагностируется только по совокупности оптических свойств и данных микрозондового анализа, макроскопически определение ненадежно.

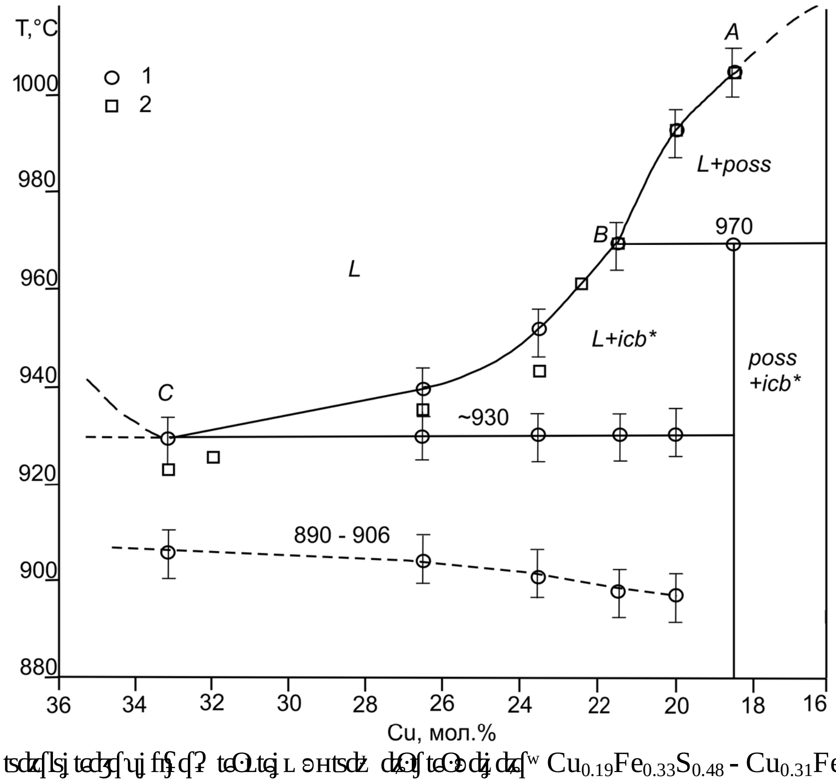
Условия образования. Формируется в зоне вторичного обогащения медно-порфировых месторождений при температурах 70–120 °C, ниже устойчивости борнита. Устойчив в восстановительной обстановке, при окислении быстро замещается ковеллином. Парагенезис: халькозин, ковеллин, борнит, пирит, кварц, серицит.

Синтез. Получен твердофазным взаимодействием порошков меди и серы в запаянных кварцевых ампулах при 400 °C в течение 30 суток. Для получения однофазного образца использовали избыток серы 2 % сверх стехиометрии. Продукт промывали сероуглеродом для удаления свободной серы. Рентгенограмма порошка совпадает с эталонной (PDF 00-000-0000). Синтез воспроизводится с выходом 95–98 %.

Примечания. Ранее описывался под названием «розовый халькозин» и ошибочно принимался за смесь халькозина с ковеллином. Уточнение состава и структуры выполнено в 1962 г. Образец-эталон хранится в коллекции кафедры минералогии.

[illegible]

[illegible] [illegible] Cu–Fe–S [illegible] *icb** [illegible] [Sinyakova, Kosyakov, 2012; Kosyakov, Sinyakova, 2014] [illegible] *icb**. [illegible] Cu–Fe–S [illegible] (*poss*, [illegible] *iss*, [illegible]). [illegible] *icb* [illegible] *icb** [illegible] Cu–Fe–Ni–S [illegible]



[illegible] 1. [illegible] $Cu_{0.19}Fe_{0.33}S_{0.48}$ - $Cu_{0.31}Fe_{0.23}S_{0.46}$. 1 – [illegible], 2 – [illegible] [Greig, 1955], *L* – [illegible], *poss* – [illegible] $(Fe,Cu)_{1-x}S$, icb* – [illegible]

[illegible] 12-05-00099-[illegible] 2.

[illegible]

[illegible] (2005). [illegible], 4, [illegible] 415-428.

[illegible] 1964.

Cabri L.J. (1973). New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.*, v. 68, p. 443-454

Caye R., B.Cervelle, F. Cesbron, E.Oudin, P. Picot, F. Pillard (1988). Isocubanite, a new definition of the cubic polymorph of cubanite $CuFe_2S_3$. *Mineral. Magazine*, v. 52, p. 509-514.

Greig J.W., E. Jensen, H.E. Mervin (1955). *Carnegie Inst.Washington Year Book*, v. 54, p.129.

Kosyakov V. I., E.F. Sinyakova (2014). Melt Crystallization of $CuFe_2S_3$ in the [illegible]uï Feï S system. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v 115, issue 1, p. 511-516.

Kullerud G., R.A. Yund, G.H. Moh (1969). Phase relations in the Cuï Feï S, Cuï Niï S, and Feï Niï S systems magmatic ore deposits. *Econ. Geol. Monograph*., v. 4, p. 323-343.

Sinyakova E.F., V.I. Kosyakov (2012). One-dimensional solidification of the $CuFe_2S_3$ melt. *Experiment in GeoSci.,* v. 18, N 1, p. 75.

New data on the Cu-Fe-S liquid-solid phase diagram

E.F. Sinyakova[1], V.I. Kosyakov[2], Z.F. Zhurko[3]

[1]*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk*

[2]*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the SB RAS, Novosibirsk*

[3]*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

Abstract. In the present work one-dimensional crystallization of the melt with composition of Fe 32.5, Cu 18.5, S 49.0 mol.% was carried out. The initial zone of cylindrical ingot is formed of pyrrhotite solid solution. The second zone consisted of nonstoichiometric isocubanite *icb** of the constant composition $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$. It means that an area of *icb** primary crystallization should be on the phase diagram of Cuï Feï S system. To confirm this hypothesis the polythermal section of the Cuï Feï S phase diagram along with the crystallization path of the sample was built using the differential and derivative thermal analysis.

Keywords: Cuï Feï S system, phase diagram, one-dimensional solidification, DTA.

[illegible]

[illegible] [illegible]; 630090, [illegible]. [illegible] 3; (383) 333 30 26; efsin@igm.nsc.ru.

[illegible] [illegible]; 630090, [illegible] 3; (383)3309259; kosyakov@niic.nsc.ru.

[illegible] [illegible], 630090, [illegible] 2; 28-952-938-5801; zoe.zhurko@gmail.com.

УДК 544.332

Стандартная энтальпия образования PdBi

Е.Ю. Столярова, А.Д. Изотов, А.В. Шевельков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

e-mail: stolyarova@inorg.chem.msu.ru

Аннотация. Методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве оксидов $2PbO \cdot B_2O_3$ при 973 K определена стандартная энтальпия образования интерметаллического соединения PdBi: $\Delta_f H^o_{298.15}(PdBi, cr) = -(57.50 \pm 0.87)$ кДж/моль.

Ключевые слова: *висмутид палладия, PdBi, $PdBi_2$, калориметрия растворения, энтальпия образования, фазовая диаграмма Pd–Bi*.

Для цитирования: Столярова Е.Ю., Изотов А.Д., Шевельков А.В. (2014). Стандартная энтальпия образования PdBi. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 4. С. 395-397. http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Stolyarova_rus.pdf

Интерметаллические соединения палладия с висмутом являются перспективными материалами для создания термоэлектрических преобразователей, работающих при температурах выше 500 °C, а также могут использоваться в качестве катализаторов. Кроме того, они являются минералами, встречающимися в природе. Так, например, PdBi (майчернерит) является одним из самых распространенных минералов платиновых металлов [Mineral Data Publishing, 2001-2005].

Интерес к системе Pd–Bi обусловлен наличием в ней соединения $PdBi_2$, которое плавится конгруэнтно при температуре 650 °C и образует эвтектики с висмутом и палладием при 5-7 ат.%.

Стандартные энтальпии образования висмутидов палладия ранее определялись методом прямого синтеза в калориметре Кальве [Гельд, Ефимов, 1962, Арсентьева, 1978]. Согласно этим данным, $\Delta_f H^o_{298.15}(PdBi, cr) = -(58.6 \pm 0.8)$ кДж/моль, $\Delta_f H^o_{298.15}(PdBi_2, cr) = -(59.0 \pm 0.8)$ кДж/моль. Однако, как показано в работе [Столярова и др., 2013], в ходе прямого синтеза из простых веществ в калориметрической ампуле образуется смесь, содержащая 10^{-4} моль висмутида палладия, а также 10^{-2} моль висмута. Энергия взаимодействия висмута с материалом ампулы (25±0.02) кДж, что составляет 0.02 % от измеренного теплового эффекта. Таким образом, погрешность определения энтальпии образования висмутидов палладия, полученных прямым синтезом, может достигать 1098 кДж при общей массе образца 25 г. Стандартные энтальпии образования висмутидов палладия, полученные прямым синтезом, существенно отличаются от данных, полученных методом растворения в расплаве оксидов свинца и бора (360 кДж/моль). Стандартная энтальпия образования $PdBi_2$, полученная прямым синтезом (42 кДж/моль), отличается от данных, полученных методом растворения в расплаве оксидов свинца и бора, на 0.05 %. Такое различие может быть связано с неполным взаимодействием висмута с материалом ампулы. Для уточнения данных о стандартных энтальпиях образования висмутидов палладия нами была определена энтальпия образования PdBi (данные о $PdBi_2$ приведены в работе [Столярова и др., 2013]) методом растворения в расплаве оксидов свинца и бора при 973 K.

Для определения энтальпии образования PdBi была использована термохимическая схема, включающая растворение в расплаве оксидов $2PbO \cdot B_2O_3$ при 973 K:

$$\Delta_f H^o_{298.15}(PdBi, cr) = -(57.50 \pm 0.87) \text{ кДж/моль}.$$

[illegible] 1. [illegible] PdBi [illegible] 315.40

[illegible]	[illegible] ([illegible])	ΔR+ů ([illegible])*	[illegible] ([illegible])			$-\Delta_f H^o_{298.15}$ [illegible]
			[illegible]	[illegible]	[illegible]	
1	2.0829	8.0699	42936.7	42567.5	369.2	55.91
2	2.8543	8.0972	43082.0	42552.6	529.4	58.49
3	3.2189	8.1208	43171.8	42583.6	588.2	57.63
4	2.6396	8.0955	43037.3	42566.5	470.8	56.25
5	2.6872	8.0955	43037.3	42540.5	496.8	58.31
6	2.9328	8.0872	42993.2	42446.8	546.4	58.76
7	2.0286	8.0800	42851.5	42474.8	376.7	58.56
8	2.3890	8.1059	42988.8	42561.6	427.2	56.40
9	2.5920	8.1078	42998.9	42529.2	469.7	57.15
[illegible]						57.50

[illegible]:
(*)ΔR+ů [illegible]
1-2 [illegible] W= (5320.6 ±2.0) [illegible]
3-6 [illegible] W= (5316.2 ±2.0) [illegible]
7-9 [illegible] W= (5303.4 ±2.0) [illegible]

[illegible] 12-05-01005.
[illegible].

[illegible]

[illegible] (1960). [illegible] «[illegible]», 354 [illegible]
[illegible] (1962). [illegible] NiTe$_{1.00}$-NiTe$_{1.50}$ [illegible], [illegible] 16, [illegible] 153.
[illegible] (1978). [illegible] 2. [illegible] 60.
Mineral Data Publishing (2001-2005) version 1, http://rruff.info/doclib/hom/sobolevskite.pdf

Enthalpy of formation of palladium monobismuthide from elements

T.A. Stolyarova, M.V. Voronin, E.G. Osadchii, E.A. Brichkina
Institute of Experimental Mineralogy RAS. Chernogolovka Moscow District

Abstract. During the study a palladium monobismuthide thermochemical researching was carried out. The reaction of formation from elements was investigated in vacuum-blocking calorimeter. The synthesis method is described in the text. The next value of formation enthalpy was obtained: $\Delta_f H^o_{298.15}$(PdBi, cr)=-(57.50 ±0.87) kJ/mol.

Keywords: palladium bismuthide, enthalpy, termochemistry, calorimetry.

[illegible]

[illegible] [illegible], 142432 [illegible] 4, [illegible] 8(496)5244417, euo@iem.ac.ru.

[illegible] [illegible], 142432 [illegible] 4, [illegible] 8(496)52 25849, voronin@iem.ac.ru.

[illegible] [illegible] 142432 [illegible] 4, [illegible] 8(496)52 44417, euo@iem.ac.ru.

[illegible] [illegible], 142432 [illegible] 4, [illegible] 8(496)52 25849, echmaeva@iem.ac.ru.

[illegible] 541.183.5:546.79

[illegible] Naï Srï Ce [illegible]

[illegible]

[illegible] Sr [illegible] Ce [illegible] Sr [illegible] Ce. [illegible] Sr-[illegible] Ce-[illegible] Na_3PO_4 Å12H_2O [illegible]

[illegible]

[illegible] (2014). [illegible] Naï Srï Ce [illegible]. [illegible]. 2. [illegible] 4. [illegible]. 398-403.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Suvorova_rus.pdf

[illegible] 2005, [illegible] 2009, [illegible] 2012] [illegible] 1996] [illegible] Sr [illegible] Ce [illegible] Na [illegible] Sr [illegible] Ce [illegible] (Na) [illegible]

$$2Na_3PO_{4(s)} + 3Sr(NO_3)_{2(aq)} = 2Sr_3(PO_4)_{2(s)}\downarrow + 6NaNO_{3(aq)}, \quad (1)$$

$$Na_3PO_{4(s)} + Ce(NO_3)_{3(aq)} = CePO_{4(s)}\downarrow + 3NaNO_{3(aq)}. \quad (2)$$

[illegible] (Na, Sr) [illegible] (Na, Ce) [illegible]

[illegible]

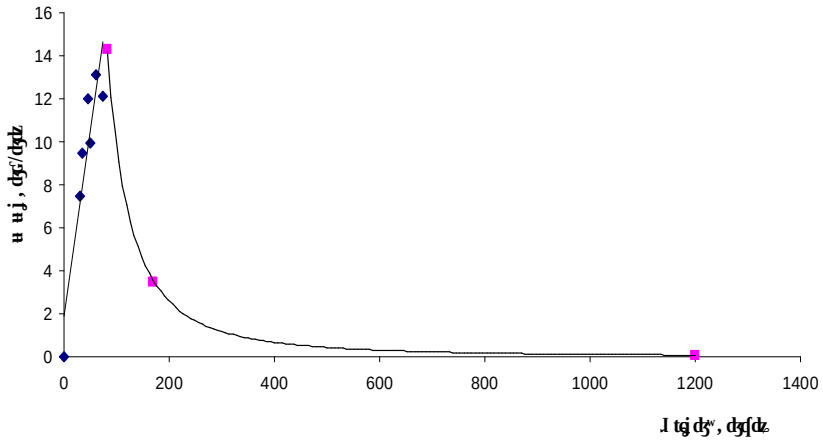
[illegible] 1:3 [illegible] 1:4. [illegible] 8 [illegible] $Sr(NO_3)_2$ [illegible] $Ce(NO_3)_3$. [illegible] (~ 0.1 [illegible]). [illegible]

[illegible] Sr, Ce [illegible] Na [illegible]

∫ tj^r ls^ fnʁ j ɪ ə ts ʜ dz^ w ts fn^ y Ols ts dʒ dz Ols tɑ ∫^w

ʕ ʕ fnʃj tɑ ∫ dʒ j dls^r ə ʜ ∫ dz Ols dʒ fn j ∫ fʕ ∫ q ∏ l fn j ds ə ∫^w ∏. Ɪ tj j tɑ ə^r ∏ ɻ ʕ fnʃ j tɑ ∫ dʒ j dz s Ol ∏ ʋ j tɑ j ɪ ʕ ts dz s dz ʕ ∫, dz Ol tj ts dz dj ɸ dz j fn j ʁ dʒ ts ʜ j dz dz s ts ɢ tɑ Ol dz ∫ ls O ∫ ts ʁ j ɪ ə ts ɤ j dz dz s ts Na$_3$PO$_4$, tj ts tɑ ʋ q^w dʒ ∫ 1-1.5 dʒ dz ɔ ə j ʜ j dz 1 ∫ tɑ O fn ə ts tɑ Sr(NO$_3$)$_2$. υ ɤ j tj ts fn j ɸ j ɔ ə j ʜ j dz ∫^w tj j tɑ ə ts ʔ tj ts tɑ ʋ ∫ ∫ ∫ tɑ O fn ə ts tɑ O dz ɔ ʁ dz ʜ O dz ts fn j tɑ O ɪ ʁ ʖ ∏ O dz ∫ j (ʖ ɔ j dz ∫ ʋ j dz ∫ j ts ʁ j j dʒ O) ls ɔ j tɑ ʜ ts ʔ ʍ O ɻ r , ɪ O ʕ ʖ ts tɑ ∫ ə O dz ∫ j dʒ ɤ ɻ j tɑ dz s ɔ ts G ts tj tɑ ts fn ts tɑ O dz fn ə O ∫ ts fn ∫ O ɔ ʁ dj dz ∫ j tj tɑ ts ls ts ʕ O tɑ O fn ə ts tɑ O Ɪ ʕ O ɥ ʜ ts ʔ tj ts tɑ ʋ ∫ ʍ ∫ dz ls tɑ O ls O tj tɑ ts^h j ɥ^h j G ts ʋ j tɑ j ɪ ʕ ts dz s dz ʕ ∫ z, ʕ ts dz s tɑ ts dz ∫ tɑ ts ə O dz ts fn j fn ʂ ɥ j tɑ ɤ O dz ∫ j Sr ∫ q Na. Ɪ ʕ ts dj ʋ dz s ʔ tj ts tɑ ʋ ∫ ʍ ∫ dz ls tɑ O ls O ∫ q ɪ ʕ ts dz s dz ʕ ∫ q fn G tɑ O dz ∫ ls dz s ʔ fn j ʁ dʒ O ts fn dz ə j dʒ ∫ ʕ tɑ ts ʕ dz ∫ dz O Sr ts ʁ dz O dz ɔ r j dz dj ʁ r dz, O C Na fn ʂ O dz = 10.6 dʒ ʁ / dʒ dz ʁ ɪ ʕ ts dz s dz ʕ ∫ q fn G tɑ O dz ∫ ls dz s ʔ fn j ʁ dʒ O ts fn dz s ə j O dz ʁ ∫ ls O ts fn ʂ O dz ts fn j dj ɪ dz O ʋ ∫ ∫ ʂ j dz dz s j ʕ ts dz ∫ ʋ j fn ʂ ə ts Sr, dz s C Na fn ʂ O dz O = 145 dʒ ʁ / dʒ dz ∫ ʁ^h O^w ʜ dz ∫ ls j dz dz s fn ʂ ɻ ʕ fn j tɑ ∫ dʒ j dz s O fn ʂ fn ʂ O ə ∫ dz O 5 fn ʖ ls ts ʕ . ʂ O ʕ tj ts ʕ O ɪ O dz s ʜ O dz dj ɸ ʔ ^h j j ∫ q fn fn ɸ j ʜ ts ə O dz ∫ j , ə ls ə j tɑ ʜ r ∏ tj tɑ ts ʜ ɪ dz ʕ ls O ∏ ts tj ^r ls O tj tɑ ts ∫ ɪ ts^h dz s ʍ ts tɑ dʒ ∫ tɑ ts ə O dz ∫ j ʍ ts fn ʍ O ls ts ə Sr$_3$(PO$_4$)$_2$ ∫ q (Na,Sr)$_x$(PO$_4$)$_y$.

ɾ j ls O dz dz s ∫ fn fn ɸ j ʜ ts ə O dz O ʕ ∫ q dj ls ∫ ʕ O ɪ O dz j ^h j dz ∫ ʔ ə ʕ ts dz s dz ʕ j , ɪ O tj ts dz dj ɸ dz dz s ʔ dʒ ts ʜ j dz dz s ʔ ɢ tɑ O dz ∫ ls dz s ʔ fn j ʁ dʒ ʍ tɑ O ʕ ɪ ʕ ∫ q tj tɑ ∫ tj tɑ ts tj ɪ fn ʂ O dz ∫ q 0.1 ∫ tɑ O fn ə ts tɑ O Ce(NO$_3$) fn pH = 2. l O 40-ts ʔ dʒ ∫ dz dz ls j dz O ɥ O dz s fn ts ʁ ts ə O dz ∫ j ʁ j dz ∏ tɑ ∏ dz ∏ ts ls dz s ɤ j dz ∫ ʔ tj ts ə fn j ʔ ə ^r fn ʂ ls j ʕ ts dz s dz ʕ ∫ q . l O ʕ ts tj dz ∫ dz ∫ j ts ls dz s ɤ j dz ∫ ʔ tj tɑ ∫ ə j dz s ʕ ɪ O ʕ ɪ tj ts tɑ ʕ j ʕ ts dz s dz ʕ ∫ q ∫ ɪ z dʒ j dz ^h j dz ∫ ʁ tj ts fn O ɥ ∫ ə O dz ∫ ʍ ʍ ∫ dz ls tɑ O ls O ɣ j tɑ j ɪ 2 ɥ O fn O ʍ ∫ dz ls tɑ O ls tj ts^h j dz ts ɥ j dz dʒ ʜ dj dz dz s , ə tj tɑ ts fn ʂ ɥ ∫ ə^h j dʒ fn ʍ ʍ ∫ dz ls tɑ O ls j dz O dz ʜ dz ʜ O dz fn ə ^r tj O ʜ j dz ∫ j ʁ j dz ∏ ts ls dz s ɤ j dz ∫ ʔ . ʌ ∫ dz ls tɑ O ls dz O ə ^r ∏ ts ʜ j ∫ q ɪ ʕ ts dz s dz ʕ ∫ q ts ls ʁ ∫ tɑ O dz fn ʍ tj ts tɑ ʋ ∫ q ^w dʒ ∫ ʜ dz ^w ts tj tɑ ʜ j dj dz ∫ ʍ pH ∫ q fn ʂ ʜ j tɑ ɤ O dz ∫ ʍ^w Ce. ∫ ls dz s ɤ j dz ∫ ʍ, tj tɑ ts fn ʂ ɥ ∫ ə^h ∫ j fn j ə ʍ ∫ dz ls tɑ O ls, fn ʂ ʁ tɑ O dz ∫ dz O ʍ ∫ dz ls tɑ ∫ q ə^r fn j ^h ∫ dz ∫ tj tɑ ∫ 110°ʜ . t j dz s ɔ j dz s ʍ O L ts ə^r ʔ O dz O dz ∫ ɪ ls ∏ ts ls dz s ɤ j dz ∫ ʔ tj ts ʕ O L O dz , ɥ ls ts ɪ ls ts O dz O dz s G tɑ O ʁ ʜ ts ʍ O dz ∫ ls O CePO$_4$·nH$_2$O, ɢ ʜ j n = 0,5÷1,5. t j ɪ z dz ls O ls ɪ ɪ ls ts G ts tj ^r ls O tj tɑ j ʜ fn ʂ O ə dj dz dz O tɑ ∫ fn j dz ʕ j 1.



t q fn ɣ 1. ʂ q ∫ dj ɸ ls ∫ ʕ O q ɪ dz j dj ɸ dz ∫^w fn ʂ ʜ j tɑ ɤ O dz ∫^w ʉ j ə tj ts tɑ ʋ ∫^w ∏ ʍ q ∫ dz ls tɑ O ls O tj ts fn ∫ j tj tɑ ts tj ∫ z fn ʃ ʕ O dz ∫^w 0.1 ∫ tɑ O fn ə ts tɑ O Ce(NO$_3$)$_3$ ɥ j tɑ j ɪ ʕ ts dz s dz ʕ z, ɪ O tj ts dz dj ɸ dz dz ʁ ^r ɢ tɑ O dz ∫ ls dz s ʔ fn j ʁ dʒ fn ʁ j ɪ ə ts ʜ dz dʒ Na$_3$PO$_4$.

l O tɑ ∫ fn j z dz ʕ j 1 ə q ʜ dz s, ɥ ls ts ə dz O ɥ O dz j ɪ ʕ fn ∫ j tɑ ∫ dj ls O fn ʂ ʜ j tɑ ɤ O dz ∫ j Ce ə ʍ q ∫ dz ls tɑ O ls j tɑ O fn ʂ j ls , O ɪ O ls j dʒ (fn ∫ l z fn ʂ ^w ~1.5 ɥ O fn O) tj dz O ə dz s fn dz ∫ ɤ O j ls fn y ʜ ts tj tɑ O ʕ ls ∫ ɥ j fʕ q ∫ dz z dj ɸ ə ts G ts ɪ dz O ɥ j dz ∫ ʍ , tj tɑ ∫ ɥ ^y dʒ fn ɸ j ʜ O fn ʂ O dz s ə ∫ ls fn y ʁ dz ∫ ʕ ts ʔ dj ɸ ʔ ls tɑ O dz dz s ʔ . t j ɪ z dz ls O ls ^r ɪ ls ts G ts ɪ ʕ fn ∫ j tɑ ∫ dj ls O dʒ ts G z ls ʁ ^r ls^ ts ʁ ^j ʍ fn dj ɸ dz fn dj ʜ ɪ z ^g ɦ q ∫ dʒ ts ʁ tɑ O ɪ ts dʒ

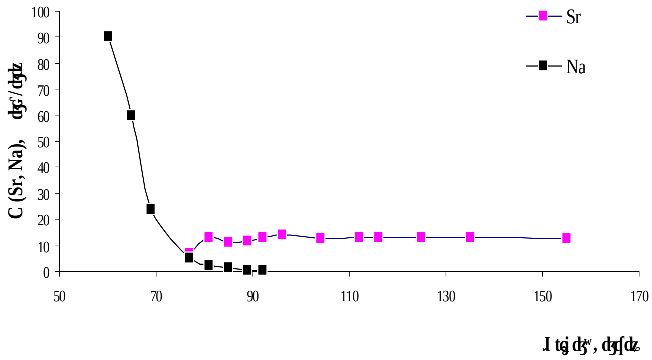
fn dz O ɥ O dz O G ∫ ʜ tɑ O ls O ɥ q ^w ʍ ts fn y O ls O:

$$Na_3PO_4 + 12H_2O + Ce(NO_3)_3 = [Na_3PO_4 \cdot 12H_2O] + Ce(NO_3)_3 \quad (3),$$

tj ts ls ts dʒ ɪ O dj dz O dz O ls tɑ ∫ ^w dz O ɥ j tɑ ∫ ʔ :

$$Ce(NO_3)_3 + Na_3PO_4 \cdot 12H_2O = CePO_{4(s)}\downarrow + 3NaNO_3 + 12H_2O \quad (4).$$

ʕ ls O f ∏ j dʒ O tj ts ʜ ls ə j tɑ ɤ ʜ O j ls fn y ∫ q ʜ tɑ z G ∫ dʒ ∫ ʕ ts dz ts dz s ɥ dz dʒ ∫ ts tj ^r ls O dʒ ∫ fn j tɑ O fn ʂ ə ts tɑ O dʒ ∫ dz ∫ ls tɑ O ls ts ə Sr ∫ q Ce. Ɪ ts tj ^r ls O ∏ , tj tɑ ts ə j ʜ ^y dz dz ∏ fn j 1 ∫ tɑ O fn ʂ ə ts tɑ O dʒ ∫ Sr(NO$_3$)$_2$ ∫ q Ce(NO$_3$)$_3$, tɑ j O ʕ ɥ ∫ q tj tɑ ts^h dz ∫ dj ɸ tj ts dz s dz ts fn ʂ ɥ ^g , O ə ts tj ^r ls j fn j 0.2 ∫ tɑ O fn ʂ ə ts tɑ O Sr(NO$_3$)$_2$ ls ts dz ʕ ts tj ts fn ɸ j ʜ ts ʁ O dj dz ∫ ʍ 9 dʒ dz tɑ O fn ʂ ə ts tɑ O ə ʍ ∫ dz ls tɑ O ls j ʍ ∫ ʕ fn ɸ ∫ tɑ dz j ls fn y Sr. ʉ ts ʜ j tɑ ɤ O dz ∫ j fn ʂ ə ts dz ɥ ∫ q ^w fn dz O ɥ O dz O tɑ O fn ʂ j ls tj ts dj ɸ tɑ j ʜ ts ʁ O dj dz ∫ ʍ tɑ O fn ʂ ə ts tɑ O , O ɪ O ls j dʒ ts fn ʂ O ls fn y fn ʂ O ə ∫ dz dz dʒ ʜ ts ʕ ts dz ɥ O ts ∫ ^r ls O t j ɪ z dz ls O ls ^r ɪ ls ts G ts ts tj ^r ls tj tɑ j ʜ fn ʂ O ə dj dz dz O tɑ ∫ fn j dz ʕ j 2.

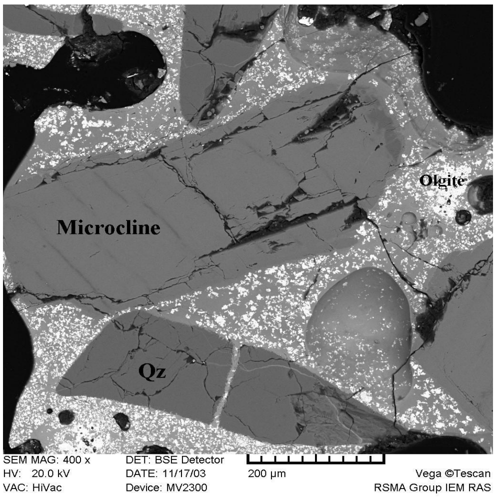


ɬɢɫ. 2. ȿɢɞɫɢɥɶɢɞɢɢɫɢɦɢɫɦɜ ɫɩɨɬɢɷɪɦɬɫɦɜ Sr ɢ Na ɷ ɩɫɬɧɥɢɜ, ɜɢɫɜɢɫɢɥɢɫɥɢɢ ɩɫɢɢɮɢɫɢ ɩɫɨɢɢɥɮɢɨɮɢɦɬɫɦɜ 0.2 ɭ ɢɥɢɥɷɫɫɢSr(NO$_3$)$_2$ ɥɢɢɬɢɥ ɭɫɬɫɢɫɢɥɢ, ɥɢɫɢɫɢɞɢɢɢɦɢɜ ɦɢɢɫɢɢɫɢɫɢɫɢ ɢɬɢɢ ɢɥɭɢɥɫɢɫɢɦɢ ɢɜɫɢɢɫɢɫɢɢɫɥɢɜ.

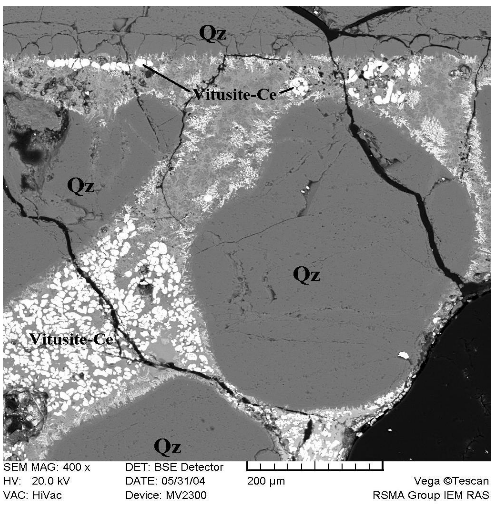
ɪ ɢ ɫɬɫɢɢɢɢɥɢɥɢɫ ɢɢɢɢɢɢɥɢɢɢɜ ɫɬɢɢɢ ɩɢɫɢɥɢɥɢɢ. ȿ ɫɢɫɢɢɥ ɢɢɢɢɢɢɢɢɫɢɢɜ, ɩɫɢɫɢɢɥɢɢɥ ɫɢɥɢɥɢɬɢɢ ɫɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɫɢɢɢɫɢɢ. ɪ ɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢ ɩɢɢɫɢɢɢɢɢɢɢ Sr(NO$_3$)$_2$ ɢɢɢɢ ɢɢɢɫɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɫɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɩɢ ɢɢɢɢɢɢ:

ɥɢɢ ɢɢɢɢɢɢ	ɫɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢ	
	Sr	Na
(1) ɢɢɢɢɢɢɢɢ Na_3PO_4	ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢ ɢɢɢ H_2O	ɢɢɢɢɢ, ɢɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ Na_3PO_4.
(2) ɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢ: $2(Na_3PO_4 \cdot 12H_2O) + 3Sr(NO_3)_2 = Sr_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaNO_3$	ɢɢɢɢɢɢ ɢɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢ Sr ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢ	ɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢ
(3) «ɢɢɢɢɢ» - ɢɢɢ Na_3PO_4 ɢɢɢɢɢ	ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ 17, 52	ɢɢɢɢɢ 0.

ɪ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢ, ɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢ 1 ɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢ $Sr(NO_3)_2$ ɢ $Ce(NO_3)_3$, ɢɢ ɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢ ɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢ 700 ɢɢ 1250°ɢ, ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢ. ɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢ ɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢ (ɢɢɢ. 3) ɢ ɢɢɢɢ ɢ ɢɢɢɢɢɢ (ɢɢɢ. 4).



ɬɢɫ. 3. ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢ Sr ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ «ɢɢɢɢɢɢɢ». ɢ ɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢ ɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢ ɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ $NaSrPO_4$ (Olgite), ɢɢɢɢɢ $Sr_3(PO_4)_2$ ɢ $SrSiO_3$.



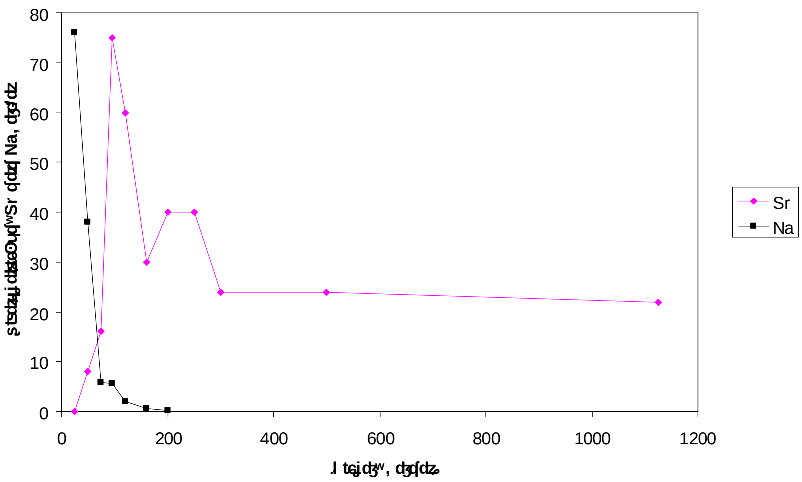
ɬɢɫ. 4. ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢ Ce ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢ ɢ ɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢ ɢ ɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢ ɢɢɢɢɢɢɢ $Na_3Ce[PO_4]_2$ (Vitusite-Ce).

[illegible] Na_3PO_4 [illegible] $Sr(NO_3)_2$ [illegible] 1 [illegible] $Ce(NO_3)_3$ [illegible] *Mic+Qz*. [illegible] 6.86 [illegible] – 2 [illegible] Na_3PO_4 [illegible] $Sr(NO_3)_2$ [illegible]

[illegible] Ce [illegible] Sr, [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$ [illegible]

[illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$

[illegible] 1 [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$, [illegible] 17 [illegible] 0.2 [illegible] $Sr(NO_3)_2$, [illegible] C Sr = 17.5 [illegible] 5.



[illegible] 5. [illegible] Sr [illegible] Na [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$ [illegible] 0.2 [illegible] $Sr(NO_3)_2$.

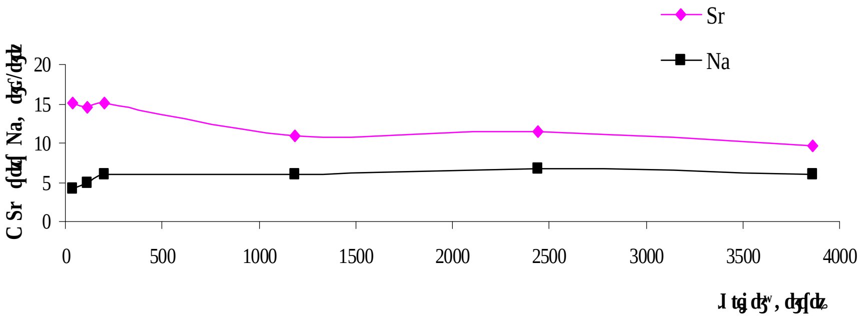
[illegible] 0.2 [illegible] $Ce(NO_3)_3$, [illegible] 1 [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$, [illegible] = 28 [illegible] 18 [illegible] 1.

[illegible] 1. [illegible] Ce [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$ [illegible] 0.2 [illegible] $Ce(NO_3)_3$

[illegible]	15	960	970	1100	1210	1305
[illegible]	0.034	0.44	0.466	5.5	3.0	.0

[illegible] 17 [illegible] Na_3PO_4 [illegible] $Sr_3(PO_4)_2$ [illegible] $CePO_4$. [illegible] Sr [illegible] Ce [illegible]

[illegible] 6 [illegible] 250 [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$ [illegible] 8.3 [illegible] 0.2 [illegible] $Sr(NO_3)_2$, [illegible] Sr = 17.52 [illegible] 6.



[illegible] 6. [illegible] Sr [illegible] Na [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$ [illegible] 0.2 [illegible] $Sr(NO_3)_2$.

[illegible] 6 [illegible] 250 [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$ [illegible] 6.6 [illegible] 0.2 [illegible] $Ce(NO_3)_3$, [illegible] = 28 [illegible] 2.

[illegible] 2. [illegible] Ce [illegible] Na_3PO_4·$12H_2O$ [illegible] 0.2 [illegible] $Ce(NO_3)_3$ [illegible]

[illegible]	50	130	220	1200	2460	3880
[illegible]	20.3	20.5	21.5	22.7	18.8	18.2

[illegible] Na → Sr [illegible] Na → Ce [illegible].

[illegible]

1. [illegible] Sr [illegible] Ce [illegible].

2. [illegible] (Sr [illegible] Ce) [illegible] Na_3PO_4 $12H_2O$ [illegible] Na → Ce [illegible] Na → Sr [illegible] Na_3PO_4 [illegible] Na → Sr. [illegible].

[illegible]

[illegible] (1996). [illegible] *[illegible]*, 31 [illegible]

[illegible] (2006). [illegible] XV [illegible] 468-470.

[illegible] (2009). [illegible] 11. [illegible] .1216-1222.

[illegible] (2012), «[illegible]», [illegible] 2444800, [illegible] 10 [illegible] 2012 [illegible]

Research of metasomatic replacement of phosphates in system Naï Srï Ce for a problem solution of a radionuclides immobilization

V.A. Suvorova, A.M. Kovalsky, A.R. Kotelnikov

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow District

Abstract. Results of research interaction are given in system: phosphate - containing mineral composition ï Sr or Ce nitrate ï Sr or Ce phosphate. Products of experiments are investigated by methods of X-ray spectral, x-ray and nuclear and absorbing analyses. Conditions of course of processes of metasomatic replacement of phosphate of the sodium distributed in polymineral composition of granite structure, on Sr- or Ce-containing phosphates, - the room temperature and atmospheric pressure, as in dynamic, and static conditions.

It is shown that in experiences with participation of the dehydrated phosphate of sodium modeled mechanisms of the reactions proceeding at infiltration metasomatos. When using Na^3PO_4 Å12H_2O conditions of metasomatos, proceeding mainly on the diffusive mechanism were modeled.

Keywords: mineral matrixes for an immobilization of radioactive waste, kinetics of metasomatic replacement.

[illegible]

[illegible] [illegible]; 142432, [illegible], [illegible] 4; (8-49652)44-452; lera@iem.ac.ru.

[illegible] [illegible]; 142432, [illegible], [illegible] 4; (8-49652)44-452; kovalsky@iem.ac.ru.

[illegible] [illegible]; 142432, [illegible], [illegible] 4; (8-49652)44-452; kotelnik@iem.ac.ru.

[illegible] 541.11:536.777

[illegible]

[illegible]

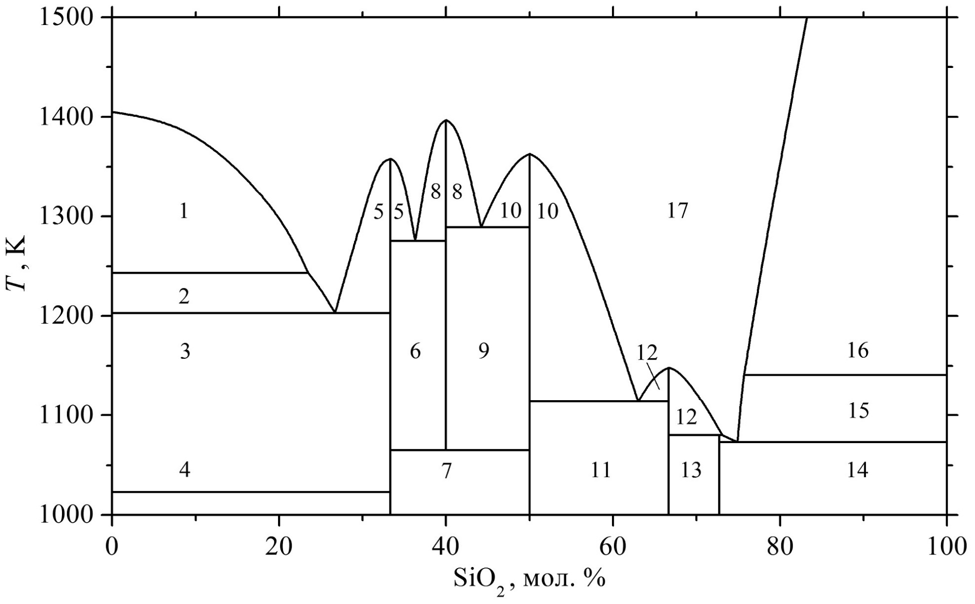
[illegible]

[illegible]. [illegible] $Na_2O–SiO_2$ [illegible] 900–1800 K. [illegible]

[illegible] $Na_2O–SiO_2$.

[illegible] (2014). [illegible] [illegible] 2. № 4. [illegible] 404-408.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Shornikov01_rus.pdf

[illegible] [Shakhmatkin & Vedishcheva, 1994] [illegible] [illegible], 2005]. [illegible] 1 [illegible], 2000].



[illegible] 1. [illegible] $Na_2O–SiO_2$ [illegible], 2000]. [illegible]: 1 – [illegible]-Na_2O + [illegible]; 2 – β-Na_2O + [illegible]; 3 – β-Na_2O + Na_4SiO_4; 4 – α-Na_2O + Na_4SiO_4; 5 – Na_4SiO_4 + [illegible]; 6 – Na_4SiO_4 + $Na_6Si_2O_7$; 7 – Na_4SiO_4 + Na_2SiO_3; 8 – $Na_6Si_2O_7$ + [illegible]; 9 – $Na_6Si_2O_7$ + Na_2SiO_3; 10 – Na_2SiO_3 + [illegible]; 11 – Na_2SiO_3 + $Na_2Si_2O_5$; 12 – $Na_2Si_2O_5$ + [illegible]; 13 – $Na_2Si_2O_5$ + $Na_6Si_8O_{19}$; 14 – $Na_6Si_8O_{19}$ + SiO_2 ([illegible]); 15 – SiO_2 ([illegible]) + [illegible]; 16 – SiO_2 ([illegible]) + [illegible]; 17 – [illegible].

[illegible] $Na_2O–SiO_2$ [illegible] 900–1800 K. [illegible] $K_2O–SiO_2$ [Shornikov, 2013], [illegible] [Kozhina & Shultz, 2000; [illegible], 2000] [illegible]

[illegible] [[illegible], 1978ï 1982; Barin, 1995; Chase, 1998] [illegible] 1 [illegible] 2.

[illegible] 1. [illegible] (ΔH_T) [illegible] (ΔS_T) [illegible] [Roth & Troizsch, 1949; Yamaguchi et al., 1983; Barin, 1995; Chase, 1998; [illegible], 2000; Bale et al., 2002; [illegible], 2005]

[illegible]	T, K	ΔH_T, [illegible]	ΔS_T, [illegible] / ([illegible]·K)	[illegible]
Na_4SiO_4	800ï 1393	ï 127.13±0.76	ï 9.05±0.71	[Barin, 1995]
ï " ï	800ï 1350	ï 127.93±0.75	ï 9.00±0.71	[Bale et al., 2002]
ï " ï	942ï 1271	ï 127.10±0.62	ï 6.90±0.60	[[illegible], 2000]
ï " ï	1350ï 2000	ï 172.29±0.41	ï 41.40±0.24	[Bale et al., 2002]
ï " ï	1393ï 1600	ï 149.86±0.75	ï 26.05±0.50	[Barin, 1995]
$Na_6Si_2O_7$	600ï 893	ï 112.10±0.12	ï 1.12±0.17	[Barin, 1995]
ï " ï	800ï 1387	ï 119.90±0.57	ï 1.08±0.53	[Bale et al., 2002]
ï " ï	1068ï 1285	ï 110.50±0.58	6.15±0.55	[[illegible], 2000]
ï " ï	1273ï 1573	ï 122.75	ï 6.44	[Yamaguchi et al., 1983]
ï " ï	1387ï 2000	ï 159.47±0.38	ï 29.95±0.22	[Bale et al., 2002]
ï " ï	1423ï 1473	ï 130.54	ï 8.30	[[illegible], 2000]
Na_2SiO_3	350	ï 112.51±1.26	ï	[Roth & Troizsch, 1949]
ï " ï	800ï 1362	ï 118.17±0.34	ï 3.91±0.32	[Barin, 1995]
ï " ï	800ï 1362	ï 117.77±0.23	ï 3.44±0.21	[Chase, 1998]
ï " ï	800ï 1360	ï 119.20±0.42	ï 5.42±0.40	[Bale et al., 2002]
ï " ï	953ï 1110	ï 115.40±0.60	ï 2.30±0.60	[[illegible], 2000]
ï " ï	1273ï 1573	ï 108.62	ï 0.13	[Yamaguchi et al., 1983]
ï " ï	1360ï 2000	ï 149.57±0.11	ï 27.61±0.06	[Bale et al., 2002]
ï " ï	1362ï 1600	ï 120.70±0.40	ï 5.63±0.27	[Barin, 1995]
ï " ï	1362ï 1600	ï 96.31±0.04	12.04±0.03	[Chase, 1998]
ï " ï	1362ï 1600	ï 89.40	16.79	[[illegible], 2005]
ï " ï	1363ï 1719	ï 116.76±0.60	ï 4.26±0.60	[[illegible], 2000]
$Na_2Si_2O_5$	800ï 1147	ï 76.27±0.26	0.27±0.28	[Barin, 1995]
ï " ï	800ï 1141	ï 77.16±0.28	3.50±0.29	[Bale et al., 2002]
ï " ï	973ï 1078	ï 75.66±0.72	5.70±0.70	[[illegible], 2000]
ï " ï	1147ï 1400	ï 64.77±0.35	12.91±0.27	[Barin, 1995]
ï " ï	1147ï 1600	ï 61.09	16.66	[[illegible], 2005]
ï " ï	1148ï 1719	ï 80.60±1.67	2.46±0.70	[[illegible], 2000]
ï " ï	1273ï 1573	ï 83.88	0.05	[Yamaguchi et al., 1983]
ï " ï	1400ï 2000	ï 92.97±0.07	ï 7.68±0.04	[Bale et al., 2002]
$Na_6Si_8O_{19}$	973ï 1066	ï 61.99±0.13	3.97±0.13	[Bale et al., 2002]
ï " ï	974ï 1071	ï 58.30±0.76	6.70±0.70	[[illegible], 2000]
ï " ï	1080ï 1719	ï 66.25±0.76	2.79±0.70	[[illegible], 2000]
ï " ï	1081ï 1600	ï 50.35	14.05	[[illegible], 2005]
ï " ï	1273ï 1573	ï 71.72	ï 0.35	[Yamaguchi et al., 1983]
ï " ï	1400ï 2000	ï 82.51±0.28	ï 11.30±0.17	[Bale et al., 2002]

[illegible] 13 [illegible] (7 [illegible] 6 [illegible]) [illegible] 14 [illegible] 3. [illegible] Na_2Oï SiO_2. [illegible]

[illegible] 2. [illegible] (T_m), [illegible] (ΔH_m) [illegible] (ΔS_m) [illegible] [[illegible], 1955; Takahashi & Yoshio, 1970; [illegible], 1978–1982; Richet & Bottinga, 1986; Richet et al., 1994; Barin, 1995; Chase, 1998; Bale et al., 2002; [illegible], 2005]

[illegible]	T_m, K	ΔH_m, [illegible]	ΔS_m, [illegible] / ([illegible]·K)	[illegible]
Na_2O	1405±2	36.00±4.00	25.62±2.84	[[illegible], 1978–1982]
– " –	1405±1	33.94±1.50	47.70±1.50	[Barin, 1995]
– " –	1405±1	47.70±2.00	33.95±1.42	[Chase, 1998]
Na_4SiO_4	1393±1	19.25±1.67	13.82±1.20	[Barin, 1995]
$Na_6Si_2O_7$	1387	–	–	[Bale et al., 2002]
Na_2SiO_3	1361	23.12	16.99	[[illegible], 1955]
– " –	1361	35.98	26.43	[Takahashi & Yoshio, 1970]
– " –	1362	26.00±0.50	19.09±0.38	[Richet et al., 1994]
– " –	1362±1	19.02±1.50	25.90±1.20	[Barin, 1995]
– " –	1362±1	25.90±2.10	19.02±1.54	[Chase, 1998]
$Na_2Si_2O_5$	1157	13.37	11.56	[[illegible], 1955]
– " –	1157	15.48	13.38	[Takahashi & Yoshio, 1970]
– " –	1147	12.57±1.38	10.96±1.20	[Richet & Bottinga, 1986]
– " –	1147	10.34±1.50	9.01±1.31	[Barin, 1995]
$Na_6Si_8O_{19}$	1081±10*	7.95	7.35	[[illegible], 2005]
SiO_2	1996±5	9.80±0.50	4.81±0.50	[[illegible], 1978–1982]
– " –	1996	9.57±0.50	4.79±0.50	[Barin et al., 1995]

*[illegible]

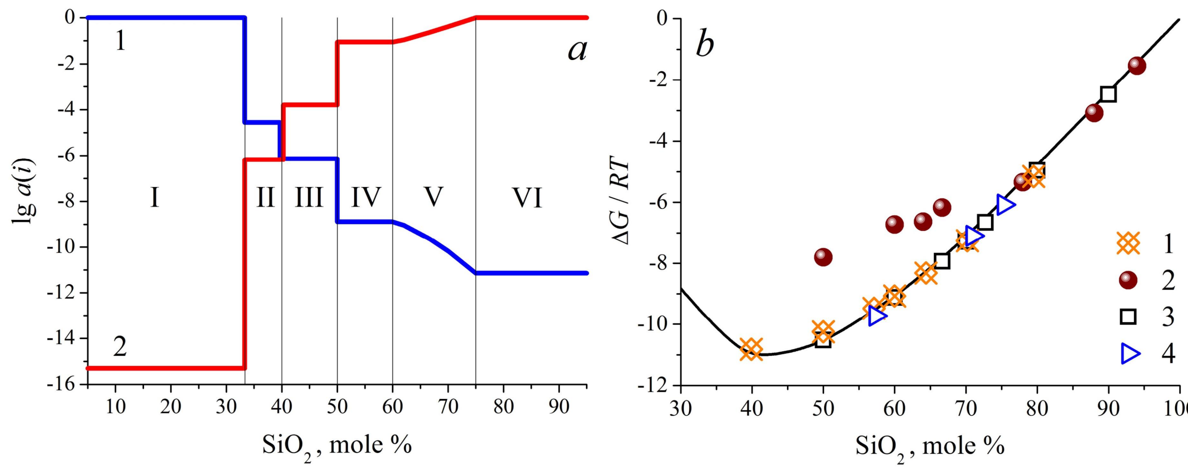
[illegible] 3. [illegible] Na_2O–SiO_2 [illegible] 1500 K, [illegible] [[illegible], 1978–1982; Kozhina & Shultz, 2000; [illegible], 2000]

[illegible]				[illegible]	
[illegible]	$\Delta_f G°_{1500}$, [illegible]	[illegible]	$\Delta_f G°_{1500}$, [illegible]	[illegible]	$\Delta_f G°_{1500}$, [illegible]
Na_2O	–211.201	Na_2O	–213.636	***Na***	–26.838
Na_4SiO_4	–1422.361	Na_4SiO_4	–1426.797	Na_2	–7.696
$Na_6Si_2O_7$	–2531.645	$Na_6Si_2O_7$	–2541.967	NaO	13.897
Na_2SiO_3	–1084.809	Na_2SiO_3	–1090.100	Na_2O	–79.739
$Na_2Si_2O_5$	–1763.247	$Na_2Si_2O_5$	–1777.014	Na_2O_2	–59.967
$Na_6Si_8O_{19}$	–6583.116			Si	229.272
SiO_2	–649.708	SiO_2	–644.903	Si_2	286.080
				Si_3	332.834
				SiO	–225.709
				SiO_2	–324.873
				Si_2O_2	–620.459
				O	154.920
				O_2	0.000
				O_3	243.150

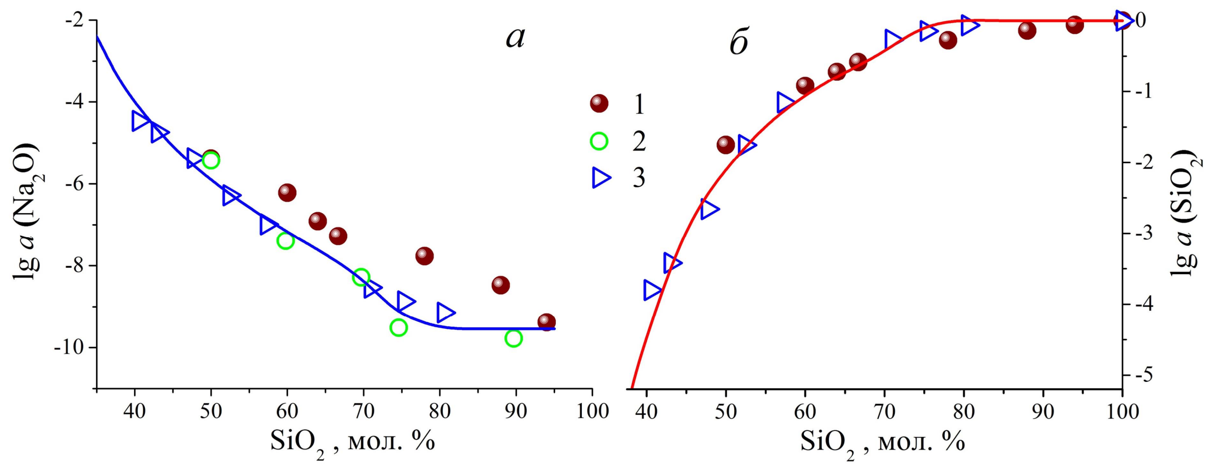
[illegible] 2 [illegible] 3, [illegible] $a(i)$ [illegible] Na_2O–SiO_2 (ΔG) [illegible] [Yamaguchi et al., 1983; [illegible], 1988; Kozhina & Shultz, 2000; [illegible], 2000], [illegible] [[illegible], 2000]. [illegible] [[illegible], 1987], [illegible]

[illegible], [illegible], [illegible], [illegible]. [illegible], [illegible] [illegible].

[illegible] Na_2O–SiO_2 [illegible] 900–1800 K. [illegible], [illegible], [illegible].



[illegible] 2. [illegible] (*a*) [illegible] (*в*) [illegible] Na_2O–SiO_2 [illegible] 1173 (*a*) [illegible] 1300 (*в*) K.
[illegible]: [illegible] ([illegible]) [illegible]: 1 – [illegible](Na_2O) [illegible] 2 – [illegible](SiO_2) [illegible] [[illegible], 2000]: I – β-Na_2O + Na_4SiO_4; II – Na_4SiO_4 + $Na_6Si_2O_7$; III – $Na_6Si_2O_7$ + Na_2SiO_3; IV – Na_2SiO_3 + [illegible]; V – [illegible]; VI – SiO_2 ([illegible]) + [illegible].



[illegible] 3. [illegible] Na_2O ([illegible]) [illegible] SiO_2 (*в*) [illegible] Na_2O–SiO_2 [illegible] 1473 K, [illegible] 1 – [[illegible], 1987], 2 – [[illegible], 1988], 3 – [[illegible], 2000] [illegible].

[illegible] (*в*) [illegible] 1, 3 – [illegible] [Yamaguchi et al., 1983; Kozhina & Shultz, 2000], 2, 4 – [illegible] 1293 [illegible] 1273 K [[illegible], 1987; [illegible], 2000] [illegible] 1300 K – [illegible].

[illegible]

Bale, C. W., P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton, S. Petersen (2002). FactSage thermochemical software and databases. *CALPHAD*, vol. 26, no. 2, pp. 189-228.

Barin, I. (1995). Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH, 2002 p.

Chase, M. W. (1998). NIST-JANAF Themochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph no. 9, p. 1-1951.

Kozhina, E. L., M. M. Shultz (2000). Thermodynamic properties of sodium-containing glassforming oxide melts. *Silikaty*, vol. 44, no. 3, pp. 91-97.

Richet, P., Y. Bottinga (1986). Thermochemical properties of silicate glasses and liquids. *Rev. Geophys*., vol. 24, no. 1, pp. 1-25.

Richet, P., J. Ingrin, B. O. Mysen, P. Courtial, P. Gillet (1994). Premelting effects in minerals: an experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett*., vol. 121, no. 3-4, pp. 589-600.

Roth, W. A., H. Troitzsch (1949). Beitrag zur thermochemie der kieselsaure und einiger silicate. *Z. anorg. allg. Chem*., vol. 260, no. 6, pp. 337-344.

Shakhmatkin, B. A., N. M. Vedishcheva (1994). Thermodynamic studies of oxide glass-forming liquids by the electromotive force method. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 171, no. 1, pp. 1-30.

Shornikov, S. I. (2013). Thermodynamic properties of the K_2O–SiO_2 melts. *Experiment in Geosciences*, vol. 19, no. 1, pp. 108-111.

Takahashi, K., T. Yoshio (1970). Energy relations in alkali silicates solution calorimetry. *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 78, no. 1, pp. 29-38.

Yamaguchi, S., A. Imai, K. S. Goto (1983). Measurements of activity of Na_2O in Na_2O–SiO_2 binary melt using β-Al_2O_3 as a solid electrolyte. *J. Japan. Inst. Metals*, vol. 47, no. 9, pp. 736-742.

[illegible]

[illegible] (1955). [illegible] 288 [illegible]

[illegible] (1978–1982). [illegible]

[illegible] (2000). [illegible] Na_2O–SiO_2. [illegible], [illegible] 36, [illegible] 6, [illegible] 647-662.

[illegible] (1988). [illegible], [illegible] 14, [illegible] 3, [illegible] 453-462.

[illegible] (2005). [illegible] K_2O–GeO_2. [illegible], [illegible] 41, [illegible] 12, [illegible] 1521-1533.

[illegible], M. M., [illegible] (1987). [illegible] Na_2O–SiO_2 [illegible], [illegible] 13, [illegible] 2, [illegible] 168-172.

Thermodynamic properties of sodium-silicate melts

S.I. Shornikov

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the Na_2O–SiO_2 melts in the temperature region 900–1800 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of sodium silicate melts are compared with available experimental information.

Keywords: *thermodynamic properties of oxide melts, the Na_2O–SiO_2 system.*

[illegible]

[illegible] [illegible] 119991, [illegible] -1, [illegible] -334, [illegible] 19; 8 (495) 939 70 03; sergey.shornikov@gmail.com.

[illegible] 541.11:536.777

[illegible] Na_2O–GeO_2

[illegible]

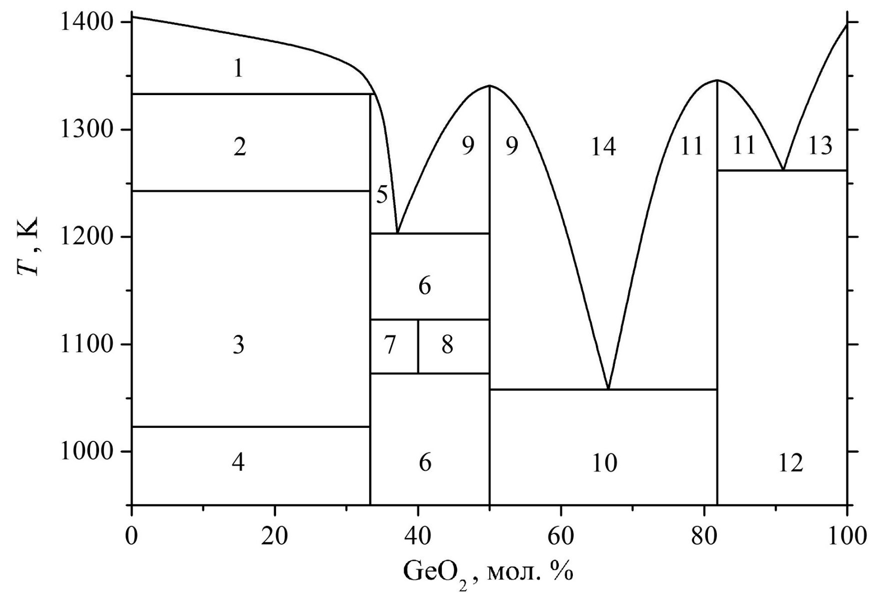
[illegible]

[illegible]. [illegible] Na_2O–GeO_2 [illegible] 900–1600 K. [illegible].

[illegible] *Na_2O–GeO_2.*

[illegible] [illegible] (2014), [illegible] Na_2O–GeO_2, ***[illegible]***. т. 2. № 4. с. 409-412.
http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/04/Shornikov02_rus.pdf

[illegible] Na_2O–GeO_2 [illegible] Na_2O–SiO_2, [illegible] [illegible, 1985; Shakhmatkin & Vedishcheva, 1994; illegible, 2005], [illegible] 1.



[illegible] 1. [illegible] Na_2O–GeO_2 [illegible] [illegible, 1985]. [illegible]: 1 – [illegible]-Na_2O + [illegible]; 2 – [illegible]-Na_2O + Na_4GeO_4; 3 – [illegible]-Na_2O + Na_4GeO_4; 4 – [illegible]-Na_2O + Na_4GeO_4; 5 – Na_4GeO_4 + [illegible]; 6 – Na_4GeO_4 + Na_2GeO_3; 7 – Na_4GeO_4 + $Na_6Ge_2O_7$; 8 – $Na_6Ge_2O_7$ + Na_2GeO_3; 9 – Na_2GeO_3 + [illegible]; 10 – Na_2GeO_3 + $Na_4Ge_9O_{20}$; 11 – $Na_4Ge_9O_{20}$ + [illegible]; 12 – $Na_4Ge_9O_{20}$ + GeO_2; 13 – GeO_2 + [illegible]; 14 – [illegible].

[illegible] Na_2O–GeO_2 [illegible] 900–1600 K. [illegible] K_2O–SiO_2 [illegible, 2013], [illegible] [Fan et al., 1993; illegible, 1995; Kozhina & Shultz, 2000] [illegible] [illegible, 1978–1982] [illegible] 1. [illegible]

[illegible] 11 [illegible] (7 [illegible] 4 [illegible]) [illegible] 14 [illegible], [illegible] 2.

[illegible] ($\Delta_f G°_T$) [illegible] $Na_2O–GeO_2$. [illegible] $a(i)$ [illegible] $Na_2O–GeO_2$ (ΔG) [illegible] 2 [illegible] 3 [illegible] [Kohsaka et al., 1978; [illegible], 1979; [illegible], 1995; Kozhina & Shultz, 2000].

[illegible] 1. [illegible] (ΔH_T) [illegible] (ΔS_T) [illegible] [Kohsaka et al., 1978; Fan et al., 1993; [illegible], 1995; Kozhina & Shultz, 2000]

[illegible]	T, K	ΔH_T, [illegible]	ΔS_T, [illegible] / ([illegible]·K)	[illegible]
Na_4GeO_4	1400	–134.35±5.00	–	[Fan et al., 1993]
$Na_6Ge_2O_7$	1300	–137.30±1.70	–7.31±1.31	[Kozhina & Shultz, 2000]
– " –	1400	–131.47±4.00	–	[Fan et al., 1993]
– " –	1450	–130.53±4.18	–6.24±2.72	[[illegible], 1995]
Na_2GeO_3	1300	–129.80±1.70	–7.00±1.31	[Kozhina & Shultz, 2000]
– " –	1400	–118.36±5.00	–	[Fan et al., 1993]
– " –	1450	–117.82±5.43	–9.00±4.18	[Kohsaka et al., 1978]
– " –	1450	–124.68±4.18	–6.69±2.72	[[illegible], 1995]
$Na_2Ge_4O_9$	1300	–55.70±1.70	4.69±1.31	[Kozhina & Shultz, 2000]
– " –	1400	–56.57±3.00	–	[Fan et al., 1993]
– " –	1450	–55.23±4.18	5.02±2.72	[[illegible], 1995]
$Na_4Ge_9O_{20}$	1300	–49.97±1.70	5.35±1.31	[Kozhina & Shultz, 2000]
– " –	1400	–51.49±3.00	–	[Fan et al., 1993]
– " –	1450	–51.81±5.43	3.85±4.18	[Kohsaka et al., 1978]
– " –	1450	–50.66±4.18	4.14±2.72	[[illegible], 1995]

[illegible] 2. [illegible] $Na_2O–GeO_2$ [illegible] 1500 K, [illegible] [[illegible], 1978–1982; Fan et al., 1993; [illegible], 1995; Kozhina & Shultz, 2000]

[illegible]				[illegible]	
[illegible]	$\Delta_f G°_{1500}$, [illegible]	[illegible]	$\Delta_f G°_{1500}$, [illegible]	[illegible]	$\Delta_f G°_{1500}$, [illegible]
Na_2O	–211.201	Na_2O	–213.636	***Na***	–26.838
Na_4GeO_4	–1067.082			Na_2	–7.696
$Na_6Ge_2O_7$	–1823.673			NaO	13.897
Na_2GeO_3	–736.673	Na_2GeO_3	–743.176	Na_2O	–79.739
$Na_2Ge_4O_9$	–1680.422			Na_2O_2	–59.967
$Na_4Ge_9O_{20}$	–3611.465	$Na_4Ge_9O_{20}$	–3625.145	Ge	170.658
GeO_2	–290.807	GeO_2	–292.357	Ge_2	221.010
				GeO	–155.217
				GeO_2	–101.526
				Ge_2O_2	–295.507
				Ge_3O_3	–378.763
				O	154.920
				O_2	0.000
				O_3	243.150

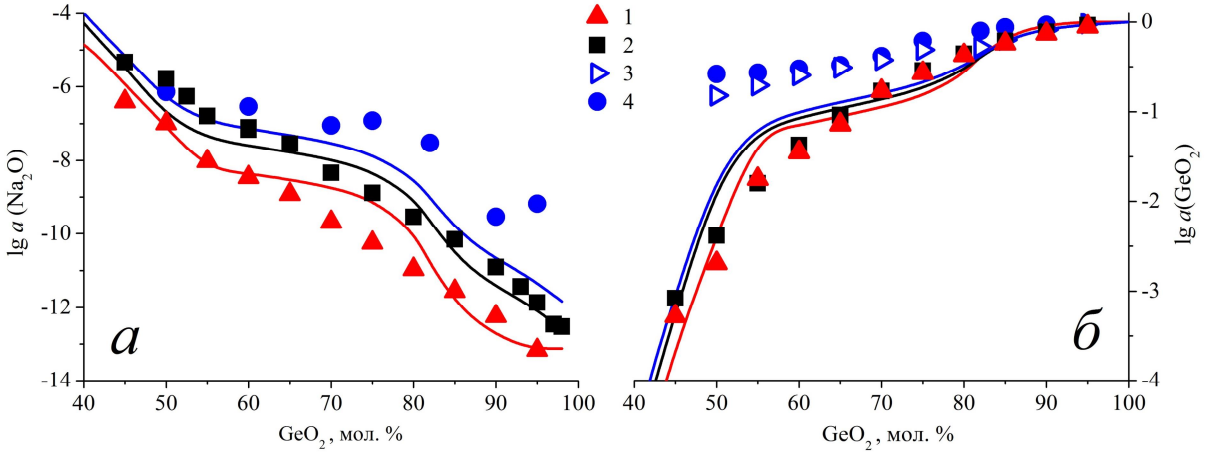


Рис. 2. Зависимость активности Na_2O (**а**) от GeO_2 (**в**) в системе Na_2O–GeO_2, построенная по данным: 1 – 3 – настоящая работа; 4 – [Kohsaka et al., 1978] при 1300 [Kozhina & Shultz, 2000], 1450 [Kohsaka et al., 1978] и 1543 K [Kohsaka et al., 1979]; 4 – расчет по уравнению Гиббса–Дюгема при 1543 K [Kohsaka et al., 1979]; линии – расчет по модели ассоциированных растворов при 1300 и 1450 K, соответственно.

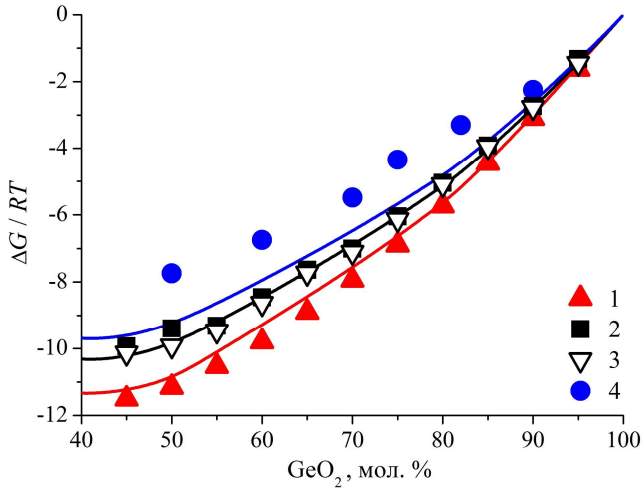


Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных по системе Na_2O–GeO_2, полученных в настоящей работе: 1 – 3 и [Kohsaka et al., 1978] при 1300 K [Kozhina & Shultz, 2000], 1450 K [Kohsaka et al., 1978; Kozhina & Shultz, 2000], с расчетом по уравнению Гиббса–Дюгема; 4 – расчет по уравнению Гиббса–Дюгема при 1543 K [Kohsaka et al., 1979] и расчетом по модели ассоциированных растворов при 1300 и 1450 K, соответственно.

В работе [Kozhina & Shultz, 2000] для расчета активности Na_2O в системе Na_2O–GeO_2 при 1450 K использовано уравнение Гиббса–Дюгема, интегрирование которого проведено по данным [Kohsaka et al., 1978]. Однако, как видно из рис. 3, данные [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K [Kozhina & Shultz, 2000] и 1543 K [Kohsaka et al., 1979] существенно различаются. Поэтому мы провели расчет активности Na_2O в системе Na_2O–GeO_2 при 1450 K по данным [Kohsaka et al., 1979] (табл. 2), которые, по нашему мнению, более надежны. Для расчета использовали уравнение Гиббса–Дюгема в виде [Belton & Fruehan, 1971]:

$$\ln a(GeO_2) = \int_{N_{Na_2O}=0}^{N_{Na_2O}} \frac{N_{Na_2O}}{N_{GeO_2}} \, d\ln a(Na_2O) \quad (1)$$

Для интегрирования уравнения (1) зависимость $\ln a(Na_2O)$ от N_{Na_2O}/N_{GeO_2} аппроксимировали полиномом 5-й степени. Полученное уравнение использовали для расчета $\ln a(GeO_2)$ при различных составах. Результаты расчета приведены в табл. 3 и на рис. 2, 3. Для сравнения в табл. 3 приведены также данные [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K, полученные интегрированием уравнения (1) по данным [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K, и данные [Kozhina & Shultz, 2000], полученные интегрированием уравнения (1) по данным [Kohsaka et al., 1978] при 1300 и 1450 K. Как видно из рис. 3, данные [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K [Kozhina & Shultz, 2000] и 1543 K [Kohsaka et al., 1979] существенно различаются. Поэтому мы провели расчет активности Na_2O в системе Na_2O–GeO_2 при 1450 K по данным [Kohsaka et al., 1979] (табл. 2), которые, по нашему мнению, более надежны. Для расчета использовали уравнение Гиббса–Дюгема в виде [Belton & Fruehan, 1971]:

$$\ln a(GeO_2) = \int_{N_{Na_2O}=0}^{N_{Na_2O}} \frac{N_{Na_2O}}{N_{GeO_2}} \, d\ln a(Na_2O) \quad (1)$$

Для интегрирования уравнения (1) зависимость $\ln a(Na_2O)$ от N_{Na_2O}/N_{GeO_2} аппроксимировали полиномом 5-й степени. Полученное уравнение использовали для расчета $\ln a(GeO_2)$ при различных составах. Результаты расчета приведены в табл. 3 и на рис. 2, 3. Для сравнения в табл. 3 приведены также данные [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K, полученные интегрированием уравнения (1) по данным [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K, и данные [Kozhina & Shultz, 2000], полученные интегрированием уравнения (1) по данным [Kohsaka et al., 1978] при 1300 и 1450 K.

Как видно из рис. 2, 3, наши данные при 1300 и 1450 K [Kozhina & Shultz, 2000] и данные [Kohsaka et al., 1978; Kozhina & Shultz, 2000], полученные при 1450 K, хорошо согласуются между собой. Данные [Kohsaka et al., 1979] при 1543 K несколько отклоняются от наших данных при 1300 и 1450 K, что, по-видимому, связано с ошибками в определении активности Na_2O при 1543 K [Kohsaka et al., 1979]. Для расчета активности GeO_2 в системе Na_2O–GeO_2 при 1300 и 1450 K мы использовали модель ассоциированных растворов, которая подробно описана в работах [Шахмин, 1973; Шахмин, Кожина, 1974]. Согласно этой модели, в расплавах Na_2O–GeO_2 существуют ассоциаты Na_2GeO_3, $Na_2Ge_2O_5$, $Na_2Ge_3O_7$, $Na_2Ge_4O_9$ и $Na_2Ge_5O_{11}$. Константы равновесия реакций образования ассоциатов из Na_2O и GeO_2 рассчитывали по методу наименьших квадратов. Для расчета использовали данные [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K, данные [Kohsaka et al., 1979] при 1543 K и наши данные при 1300 K. Данные [Kohsaka et al., 1978] при 1300 K не использовали, так как они, по нашему мнению, менее надежны. Результаты расчета приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, константы равновесия реакций образования ассоциатов $Na_2Ge_2O_5$, $Na_2Ge_3O_7$, $Na_2Ge_4O_9$ и $Na_2Ge_5O_{11}$ при 1300 и 1450 K, рассчитанные по данным [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K, данным [Kohsaka et al., 1979] при 1543 K и нашим данным при 1300 K, хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует о том, что данные [Kohsaka et al., 1978] при 1450 K, данные [Kohsaka et al., 1979] при 1543 K и наши данные при 1300 K согласуются между собой.

[illegible]

Belton, G. R., R. J Fruehan (1971). The determination of activities of mass spectrometry: some additional methods. *Met. Trans. B*, vol. 2, no. 1, pp. 291–296.

Kohsaka, S., S. Sato, T. Yokokawa (1978). E. m. f. measurements on molten mixtures of sodium oxide + germanium dioxide. *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 10, no. 2, pp. 117–127.

Kozhina, E. L., M. M. Shultz (2000). Thermodynamic properties of sodium-containing glassforming oxide melts. *Silikaty*, vol. 44, no. 3, pp. 91–97.

Shakhmatkin, B. A., N. M. Vedishcheva (1994). Thermodynamic studies of oxide glass-forming liquids by the electromotive force method. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 171, no. 1, pp. 1–30.

Shornikov, S. I. (2013). Thermodynamic properties of the $K_2O–SiO_2$ melts. *Experiment in Geosciences*, vol. 19, no. 1, pp. 108–111.

[illegible] (1985). [illegible] 5. [illegible] 1. [illegible] 284 [illegible]

[illegible] (1978–1982). [illegible]

[illegible], M. M. [illegible] (1995). [illegible] 21, [illegible] 3, [illegible] 261–270.

[illegible] (2005). [illegible] $K_2O–GeO_2$. [illegible], [illegible] 41, [illegible] 12, [illegible] 1521–1533.

[illegible], M. M., [illegible] (1979). [illegible] $Na_2O–GeO_2$ [illegible] 1330–1540 K. [illegible] 5, [illegible] 6, [illegible] 651–658.

Thermodynamic properties of the $Na_2O–GeO_2$ melts

S.I. Shornikov

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Abstracts. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the $Na_2O–GeO_2$ melts in the temperature region 900–1600 K. The results of calculations are compared with available experimental information.

Keywords: *thermodynamic properties of oxide melts, the $Na_2O–GeO_2$ system.*

[illegible]

[illegible] [illegible] 119991, [illegible] -1, [illegible] -334, [illegible] 19; 8 (495) 939 70 03; sergey.shornikov@gmail.com.