

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПБГУ)
Институт наук Земле
Кафедра кристаллографии

Дмитриева Наталия Владимировна

Терморентгенографические исследования синтетического аналога ивсита

Выпускная бакалаврская работа
по направлению 020700 «Геология»

д.х.н. проф. Бубнова Р.С.

_____ 2017
« _ » _____

Заведующий кафедрой:
д. г.-м. н., проф. Кривовичев С. В.

_____ 2017
« _ » _____

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1 Большое трещинное Толбачинское извержение	5
1.1 Новые минералы фумарольной деятельности БТТИ	5
1.2 Первый конус	6
1.3 Второй конус	8
1.4 Трещинное Толбачинское извержение 2012—2013 гг.	10
1.5 Методы изучения минералов фумарол	12
2 Кристаллохимия сульфатов БТТИ и ТТИ	13
2.1 Маттеучит — минерал БТТИ и Везувия	13
2.2 Ивсит — минерал вулканических эксгалаций ТТИ	14
2.3 Кристаллохимия ряда $M_3H(SO_4)_2$, $M = Na, K, NH_4, Rb$	16
2.4 Основные черты высокотемпературной кристаллохимии сульфатов	20
2.5 Характерные черты соединения $Na_3H(SO_4)_2$ при низких температурах	22
3 Методы синтеза и исследования	24
3.1 Синтез	24
3.2 Порошковая рентгенография	25
3.3 Терморентгенография	25
3.4 Термический анализ	26
4 Результаты терморентгенографии и термического анализа	27
4.1 Результаты рентгенофазового анализа	27
4.2 Результаты высокотемпературной терморентгенографии и термического анализа образца ивсита с Толбачика	29
4.3 Терморентгенография и термический анализ образца синтетического аналога ивсита	32
4.4 Высокотемпературная терморентгенография маттеучита	35
4.5 Оптическая съемка образцов	35
5 Обсуждение результатов	37
5.1 Термическое расширение природного ивсита с ТТИ по данным терморентгенографии	37
5.2 Термическое расширение синтетического аналога ивсита по данным терморентгенографии	40
5.3 Термическое расширение маттеучита $NaHSO_4 \cdot H_2O$ и продукта его дегидратации $NaHSO_4$	43
Заключение	47
Литература	49

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Исследование образцов вулканических эксгальций носит фундаментальный характер и является неотъемлемой частью изучения таких геологических явлений, как вулканические извержения. Большое Трещинное Толбачинское извержение (БТТИ) 1975–1976 годов и Трещинное Толбачинское извержение (ТТИ) 2012–2013 годов являются одними из самых изученных извержений в мировой истории. По результатам исследования фумарол вулканических эксгальций и образованных в них фаз вулканологами Санкт–Петербургского университета и Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, получены следующие результаты: введена новая генетическая группа минералов вулканических эксгальций (Вергасова, Филатов, 1993), обобщена и систематизирована новая кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров (Кривовичев, Филатов, 2001; Krivovichev et al., 2013), охарактеризованы 150 минералов этой группы, открыты порядка 40 новых минеральных видов (Вергасова, Филатов, 2012), изучены образцы алмазов вулканического происхождения (Гордеев и др., 2014). В последние годы на фумаролах вулкана Толбачик активно работает групп проф. И.В. Пекова, но их результаты еще не обобщены и потому пока в настоящей работе пока не рассматриваются.

Вулканы с активным вулканизмом являются постоянно изменяющейся системой, и минералы, образованные в вулканических условиях, подвергаются воздействию температуры, т. е. происходят разнообразные фазовые превращения – процессы образования и разложения минералов, гидратации минералов, гомогенизации и распада природных фаз, и другое. Особое место среди минералов вулканических эксгальций БТТИ и ТТИ занимают безводные и водные сульфаты щелочных (Na, K), щелочноземельных (Mg) металлов и меди. Исследования термических фазовых превращений природных фаз и их термического расширения позволяют сделать вывод о том, в каком виде происходит осаждение природных фаз (минералов) в зонах активного вулканизма при разных температурах.

Цель и основные задачи работы. Целью данной работы является исследование термического поведения ивсита и его синтетического аналога. В ходе исследования были поставлены следующие задачи: отбор пробы ивсита, синтез аналогов ивсита, изучение фазовых превращений и термического расширения ивсита и сопутствующих минералов в широком интервале температур.

Объекты и методы. Соответственно, объектами исследования были минерал ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и его синтетический аналог, а также синтетический маттеучит $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

полученный в результате синтеза. Основными экспериментальными методами, использованными в данной работе, являются *in situ* методы – терморентгенография и термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия (ДСК и ТГ)), которые имеют ряд преимуществ по сравнению с другими методами для исследования термического расширения и термических фазовых превращений. В работе (Филатов, 1990) на примере исследования минералов вулканических эксгальций показана возможность оценки пределов температурной устойчивости минералов вулканических эксгальций, определения температуры, последовательности и характера их фазовых превращений.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии СПбГУ и в Лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН в рамках бюджетной темы ИХС РАН «Разработка принципов доминирования анизотропии термических вибраций атомов в формировании кристаллической структуры, термических и оптических свойств» (2016–2018 гг.). Рентгенодифракционные съемки выполнены в РЦ РДМИ СПбГУ.

Я признательна профессорам С.К. Филатову и Р.С. Бубновой за руководство работой, аспиранту А.П. Шаблинскому за ассистирование в руководстве, А.П. Шаблинскому, С.К. Филатову и Л.П. Вергасовой за предоставление пробы природного ивсита для исследования, В. А. Юхно за консультацию в проведении синтеза. Благодарю доцента М.Г. Кржижановскую, О.Г. Бубнову и научного сотрудника В.А. Фирсову за съемку и обучение компьютерной обработке терморентгенографических экспериментов, а также всех, кто способствовал выполнению работы.

1 БОЛЬШОЕ ТРЕЩИННОЕ ТОЛБАЧИНСКОЕ ИЗВЕРЖЕНИЕ

1.1 Новые минералы фумарольной деятельности БТТИ

Согласно работам за период наблюдений с 1975 года на шлаковых конусах и лавовых потоках Большого трещинного Толбачинского извержения было обнаружено около 150 минералов эксгальций. Такие минералы относятся к особой генетической группе (Вергасова, Филатов, 1993), поскольку образуются в приповерхностных условиях с участием флюидов при повышенных температурах и давлении, близком к атмосферному.

Согласно статье (Вергасова, Филатов, 2012) после извержения 1975–1976 гг. на остывших лавовых полях Северного прорыва БТТИ появлялись пестрые пятна измененных пород, указывающие на фумаролы, некоторые из которых продолжают действовать и сегодня. Исследования продуктов фумарольной деятельности показали, что они уникальны по масштабу проявлений, элементному составу и количеству минеральных видов благодаря температурным неоднородностям, сильным изменениям изверженных пород и появлению новых минеральных агрегатов.

Отличительной чертой БТТИ является также наличие новых химических соединений, не известных ранее не только в природе, но и в химии среди синтетических соединений. Многие из них были обнаружены в фумаролах Второго конуса, так как там находится основной объем излившихся и погребенных пепло–шлаковым покровом лав.

В статье (Вергасова, Филатов, 2012) новые минеральные виды относят к одиннадцати классам химических соединений, прежде всего к сульфатам и оксосульфатам, а также фторидам, ванадатам, хлоридам и оксохлоридам, арсенатам и оксоарсенатам, карбонатам, селенитам и оксоселенитам. Все они состоят из 24 видообразующих химических элементов, так же есть минералы, содержащие рубидий и цезий, — аверьевит. Отличительной чертой минералов является широкий изоморфизм, связанный с высокими температурами.

Вследствие особых термодинамических условий, а именно атмосферного давления, резкого температурного градиента при кристаллизации, минералы представляют собой в основном дисперсные массы и зерна неправильной формы. Однако при сравнительно стабильных условиях, возникающих в камерах фумарол, могут образовываться зерна размером до 1 мм и иголки до 1 см, например, толбачит CuCl_2 . Эксгальционные минералы имеют изометричную, вытянутую, таблитчатую или чешуйчатую форму, но преобладают агрегаты, в которых визуально сложно определить облик зерна, чаще всего это удается сделать под биноклем. Из-за содержания меди половина минералов имеет как правило зеленый цвет, но также встречаются бурые, красные, синие. Остальные в основном

прозрачные и имеют стеклянный блеск. Кроме того, большинство минералов нерастворимы в воде, но хорошо поддаются слабым кислотам, и не устойчивы в атмосфере (Вергасова, Филатов, 2012).

В основе многих новых минералов лежат комплексы из оксоцентрированных тетраэдров OSi_4 . Окислительная среда кристаллизации минералов Толбачика позволила развить и обобщить кристаллохимию минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров XA_4 (Кривовичев, Филатов, 2001). Это позволило предложить модель переноса металлов вулканическими газами: из экспериментов, описанных в статьях (Филатов и др., 1992; Вергасова, Филатов, 2012), следует, что миграция и отложение минералов происходит в виде хлоридов и оксоцентрических комплексов XA_4 , и эти процессы возможны при отсутствии воды.

Для изучения кристаллического строения используется рентгеноструктурный анализ, который позволяет расшифровать структуру и нередко помогает определить истинную химическую формулу минерала.

1.2 Первый конус

Образование Первого конуса началось 6 июля 1975 года. Первая стадия извержения носила усиливающийся взрывчатый характер стромболианского типа. Динамика извержения начала резко меняться 27 июля: над кромкой кратера появились первые лавовые пузыри, а 29 июля конус полностью перешел в взрывчато-эффузивную стадию, когда лавовые течения чередовались с мощными взрывами (Федотов, 1984).

9 августа 1975 г. Первый конус Северной группы Новых Толбачинских вулканов (фото 1) полностью прекратил взрывчатую и эффузивную деятельность и вступил в постэруптивную фазу, что позволило приступить к непосредственному изучению его продуктов и, в частности, диагностике и исследованию минералов вулканических эксгаляций.

В пределах Первого конуса наиболее активное минералообразование наблюдалось в области проекции главной трещины. На фоне темных излившихся пород образовывались пестрые пятна измененных пород, что указывает на фумарольную деятельность, которая продолжается и поныне (Вергасова, Филатов и др., 2005, 2012).

Юго-восточный склон вулкана был покрыт глиноподобной бурой массой, сквозь которую просачивались газы. В результате давления последних образовывались вздутия из скрытокристаллических корок, в дальнейшем образовавшие покрытие. Под воздействием эксгаляций отдельные глыбы лав разрушались до влажной трухи, а пирокластика превращалась в глиноподобную массу. Если говорить о минеральном

составе образований фумарол в раннем этапе постэруптивной деятельности, то преобладает сульфатно–серный состав с примесью галоидов.



Фото 1. Первый шлаковый конус, вулкан Толбачик (webmineral.ru).

С течением времени за пределами корки наблюдается изменение состава минерализации: начинают преобладать образования галогенидного состава с карбонатами и селенитами. Это может быть связано с миграцией центров фумарольной активности, которая обусловлена динамикой микротектоники и нестационарным температурным режимом конуса (Вергасова, Филатов и др., 2005).

На юго–восточном склоне можно выделить горизонтальную и вертикальную зональность по минерально–вещественному составу. На ранних стадиях постэруптивной деятельности горизонтальная зональность была слабо выражена, но позднее сформировалась следующая последовательность минеральных образований: сульфатные с фтором, далее галоидные, а карбонатные агрегаты заканчивают этот ряд.

В связи с этими исследованиями, позднее была предложена модель современного вулканогенно–эксталяционного минералообразования на примере Первого конуса, а также выделены минеральные виды и основные типы минеральных ассоциаций, приведена характеристика вертикальной и горизонтальной зональности минерализации и минерально–вещественные парагенезисы, сопутствующие современному вулканогенному бокситообразованию (Вергасова, Филатов и др., 2005, 2012).

Характерной особенностью извержения Первого конуса является газовая продувка с большим выбросом шлака и вулканических бомб. Из-за преобладания рыхлой пироклаستيки получили широкое распространение зоны деформаций. На территории образовалось большое количество открытых и закрытых трещин, которые заполнены пирокластикой и маркированы просадками в рельефе и осветленными участками фумарольно-измененных пород.

Больше всего деформаций наблюдается на восточном борту: на кромке кратера и на 30 метров вниз от нее и в зоне прогрева на внутреннем склоне образовались радиальные и концентрические системы открытых трещин. Масштаб проявления концентрических трещин на западном и северном внешних склонах носит меньший характер.

Наблюдаемые деформации связаны с уменьшением объема остывающей лавы, так как вследствие этого процесса рыхлый вулканический материал уплотнился и осел. Также вероятно влияние криолитозоны и расположение на границе резкого перепада высот (Вергасова, Филатов и др., 2005).

1.3 Второй конус

В работе (Вергасова, Филатов, 2016) говорится, что образование Второго конуса произошло в ходе Северного прорыва БТТИ (фото 2). На него приходится основной объем магнезиальных базальтовых лав на СП. Наибольшее количество фумарол значительных размеров было приурочено к линейным и реже радиальным зонам деформаций. Выходы газов, приуроченных к этим областям, обладали наиболее высокой температурой. Фумаролы постоянно меняют свое местоположение, что может быть связано, как с постэруптивной консолидацией лавы и магмы в канале, так и с сейсмической и вулканической активностью региона.

Характерной особенностью Второго конуса на ранней стадии постэруптивной активности является образование полостей, что, возможно, связано с высокой агрессивностью газов. Отмечается пространственная приуроченность минеральных образований различного состава к трещинам. Сложный состав вулканических газов и относительно благоприятная термодинамическая обстановка способствовали осаждению широкого спектра новообразований, характеризующихся необычными минеральными и геохимическими ассоциациями. Существенно большая часть минералов эксгаляций БТТИ установлена на фумарольных полях Второго конуса (Вергасова, Филатов, 2016).

В продуктах деятельности фумарол Второго конуса обнаружено более 90 минералов, принадлежащих 13 классам химических соединений. Наиболее полно

представлены классы соединений сильных кислот — хлориды и оксохлориды, сульфаты и оксосульфаты. Минералообразование происходило в основном в окислительных условиях, однако рудные минералы в незначительном количестве указывали на восстановительную обстановку в некоторых местах.



Фото 2. Второй шлаковый конус, вулкан Толбачик (Вергасова, Филатов, 2016).

Согласно статье (Вергасова, Филатов, 2016), центры фумарольной активности мигрируют в субширотном направлении вдоль формирующихся трещин микрограбена. Долгоживущие полости являются проекциями ослабленной проницаемой зоны на контакте дух жерл. В активных зонах фумаролопроявления установлено современное вулканогенно–экспаляционное медное рудопроявление, которое указывает на постмагматический прорыв магнезиальных базальтов. Рудопроявление сопровождалось привнесом большого количества калия и натрия и фторметасоматозом (Вергасова, Филатов, 2012).

Анализ обширного фактического материала, отобранного в пределах только Второго конуса СП в ходе многолетних целенаправленных режимных наблюдений и обработанного с применением широкого спектра аналитических методов, свидетельствует, как уже отмечалось при описании Первого конуса, об уникальности БТТИ по масштабу проявления и богатству элементного состава экспаляционной минерализации. По многообразию минералов, наличию минералов редких элементов и большому количеству соединений, содержащих калий и натрий, осаждению широкой ассоциации минералов меди, значительной мощности рудных отложений, интенсивности преобразования фумарольными газами вмещающих пород – Толбачинское извержение

1975–1976 гг. занимает исключительное место среди извержений вулканов Камчатки (Вергасова, Филатов, 2016).

1.4 Трещинное Толбачинское извержение 2012—2013 гг.

Авторы статьи (Белоусов, Белоусова, 2013) сравнивают извержения Толбачика с извержениями гавайского типа: в кальдере вулкана время от времени появляется озеро расплавленной лавы (последнее в 1967—1970 гг.). При боковых прорывах вдоль трещин выбрасываются лавовые фонтаны и лава растекается на обширной территории. Цепочки шлаковых конусов вдоль трещин расходятся в северо–восточном и южном направлениях. В прошлом веке побочные извержения вулкана происходили в южной зоне — в 1941 и 1975—1976 гг.

Продукты извержений Толбачика схожи с отложениями вулканов Гавайских островов: тонкие, протяженные лавовые потоки с ровной поверхностью, более толстые потоки с канатной (фото 3) или шлаковой занозистой мелкоглыбовой поверхностью (фото 4), длинные нити стекла, легкие вулканические шлаки и бомбы (Белоусов, Белоусова, 2013).

Форма Плоского Толбачика обусловлена составом его изливающейся магмы: базальтовый, относительно менее вязкий состав обеспечивает распространение лавы на большее расстояние. Усеченный конус вулкана образовывался в течении 10 000 лет, в результате многократных излияний с последующими проседаниями макушки и образованием кальдер.



Фото 3. Канатная поверхность лавового потока (Белоусов, Белоусова, 2013).



Фото 4. Фронт лавы с занозистой мелкоглыбовой поверхностью (Белоусов, Белоусова, 2013).

Трещинные базальтовые извержения не характерны для Камчатки; кроме Плоского Толбачика, только вулкан Горелый извергался таким образом. В основном здесь магмы андезито–базальтовые и андезитовые. При таком составе извержения вулканов носят более взрывной характер, сопровождаются выбросом пироклаستيку в большом количестве, лавы с крупноглыбовой поверхностью.

Белоусов, Белоусова (2013) утверждали, что после БТТИ необходимо более 200 лет, чтобы накопилось достаточно магмы для нового значительного извержения.

Однако, утром 27 ноября 2012 г. на южном склоне Плоского Толбачика началось извержение (фото 5).

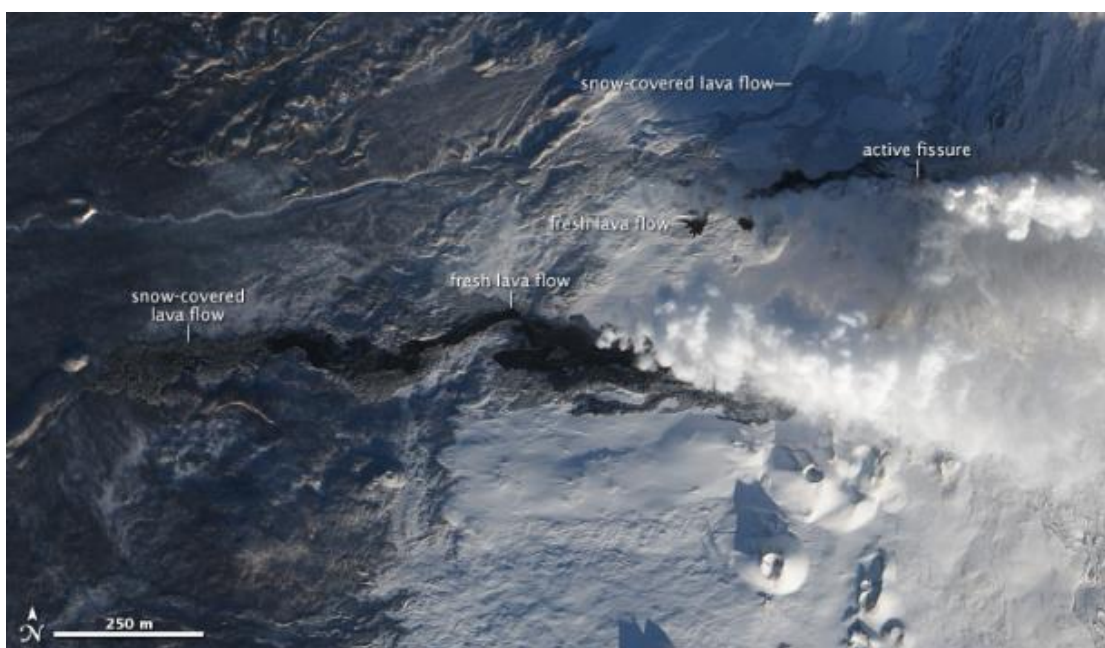


Фото 5. Толбачик, 22.12.2012 г. Космический снимок со спутника «EO-1 ALI» (NASA), earthobservatory.nasa.gov.

Вдоль разломов образовалось множество шлаковых конусов, число которых сократилось к 30 ноября до двух, которые названы в честь С.И. Набоко и А.А. Меняйлова. Извержение продолжалось в течение девяти месяцев, в результате чего образовалось гигантское поле базальтовых лавовых потоков площадью 40 км² и объемом около 0,7 км³.

Подобные трещинные базальтовые извержения характерны для океанического типа вулканизма, которые на континентах встречаются крайне редко. Во время последнего извержения Плоского Толбачика представилась возможность пронаблюдать эволюцию геологических и геофизических параметров эруптивного процесса крупного трещинного базальтового извержения, происходящего в обстановке зоны субдукции, а также изучить закономерности генерации, накопления, подъема и извержения базальтовой магмы при БТТИ.

Важное значение имеет изучение динамики распространения лавовых потоков, так как это может пригодиться для создания методов оценки вулканической опасности. Наблюдения показали, что с увеличением площади лавового поля и уменьшением расхода магмы, лава, изливающаяся из кратера шлакового конуса, перемещается к распространению в лавовых трубах. Эти тоннели в ходе своей эволюции удлинялись и разветвлялись, образуя рукава, и, благодаря низкой вязкости лавы и медленному остыванию, на последнем этапе извержения их длина достигала нескольких километров. По сравнению с лавоводами прошлого извержения, новые оказались в несколько раз крупнее, что связано с гигантским расходом лавы, превышавшим на начальном этапе извержения 400 м³/с. (Белоусов, Белоусова, 2014).

1.5 Методы изучения минералов фумарол

В связи с особыми условиями образования, исследование эксгаляционных образований затруднено, так как минералы нередко бывают весьма неустойчивы в наземных условиях, тонкодисперсными и многофазными (Вергасова, Филатов, 2012). Взаимное прорастание, широкий изоморфизм, гигроскопичность и растворимость также усложняют работу с минералами.

При изучении минералов применяются следующие методы: полуколичественный спектральный, рентгеноспектральный электронно–зондовый микроанализ, электронная микроскопия, традиционный метод мокрой химии, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, дифференциально–термический анализ, ИК– и ЯГР–спектроскопия, кристаллооптика, иммерсионный метод, определение твёрдости и плотности минералов в сочетании с микроскопическим изучением вещества (Вергасова, Филатов, 2016).

2 КРИСТАЛЛОХИМИЯ СУЛЬФАТОВ БТТИ и ТТИ.

2.1 Маттеучит — минерал БТТИ и Везувия

Маттеучит был впервые обнаружен в лавовых пещерах Везувия в 1933 году и назван в честь Виттори Маттеучи, директора наблюдательной обсерватории Везувия (Carobbi, 1951).

В 1965 году Прингл и Бройдбент установили структуру маттеучита и рассчитали параметры кристаллической решетки (таблица 1). По расчетам связи в группировке $[\text{HSO}_4]^-$ имеют длины: $\text{S-O} = 1.45 \text{ \AA}$, $\text{S-OH} = 1.61 \text{ \AA}$. Натрий, координированный кислородом, образует октаэдры, в которых длина связей $\text{Na-O} = 2.41 \text{ \AA}$. Эти группировки, объединяясь через водород, образуют цепочки в направлении $[101]$ (Pringle, Broadbent, 1965).

В то же время параллельно Принглу и Бройдбенту, Худякова и Памфилова пытались синтезировать $\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, но в ходе эксперимента получили $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из примесей в растворе. Структура $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в то время была неизвестна, и авторы пытались определить структуру, однако они прекратили работу после расшифровки структуры Принглом и Бройдментом (1965). В 1971 году исследование Гримвелл использовал данные Худяковой и Памфиловой, чтобы уточнить эту структуру (Grimvell, 1971).

По итогам исследования (Grimvell, 1971) описывает структуру следующим образом (рисунок 1). Структура $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет нецентросимметричную пространственную группу C_s , что подтверждает данные (Pringle, Broadbent, 1965). Атомы натрия координируются шестью атомами кислорода ($\text{Na-O} = 2.33\text{--}2.48 \text{ \AA}$) и образуют искаженные октаэдры. По четырем атомам кислорода натриевые полиэдры объединяются с сульфатными тетраэдрами. Октаэдры связаны между собой гидроксогруппами и образуют зигзагообразные цепочки. Группировки $[\text{HSO}_4]^-$ образуют тетраэдры, в которых водородная связь искажает полиэдр. Молекулы воды, связанные с полиэдрами, делают структуру более стабильной. Средние длины связей $\text{S-O} = 1,451 \text{ \AA}$ и S-OH составляют $1,451 \text{ \AA}$ и $= 1.599 \text{ \AA}$, угол $\text{S-O-S} = 109.5^\circ$.

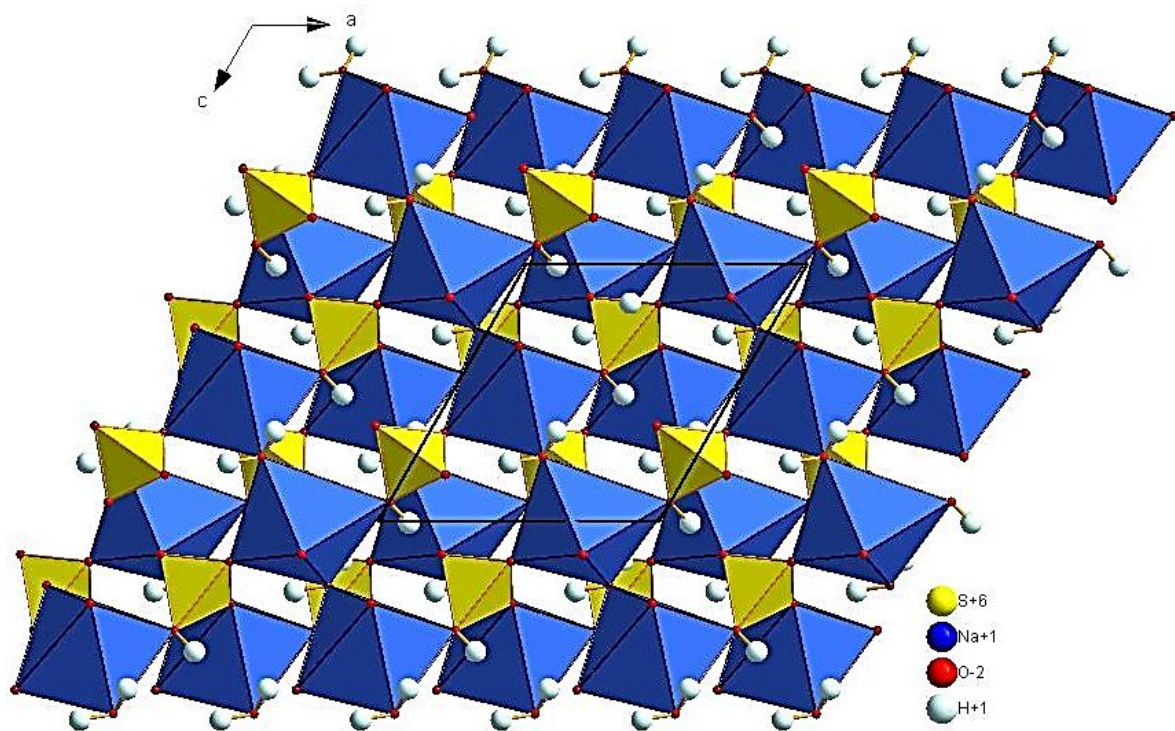


Рисунок 1. Структура маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

По новым расчетам Гримвела параметры имеют значения, которые несколько отличаются от полученных Принглом и Бройдбентом (таблица 1).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и симметрия маттеучита по данным разных авторов

Сингония	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Ссылка
Моноклинная	Aa	8,217(5)	7,788(4)	7,814(4)	119, 0(8)	433,22	Pringle, Broadbent, 1965
Моноклинная	Cc	7,799 (5)	7,90 (4)	8,23 (4)	119,95 (3)	433,22	Grimvell, 1971

2.2 Ивсит — минерал вулканических эксгаляций ТТИ

Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – минерал из вулканических эксгаляций — был впервые обнаружен в июле 2013 г. в полости интенсивно газирующей фумаролы Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН на лавовом поле (Filatov et al., 2014, Филатов и др., 2016). Позднее ивсит был обнаружен в урановой шахте Blue Lizard в США, штат Юта (рисунок 2, фото 6). В ассоциации с ивситом находились тенардит Na_2SO_4 , афтиталит $(\text{K}, \text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ и вторичные водные минералы: маттеучит

$\text{Na}(\text{HSO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, крѐнкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Filatov et al., 2014, Филатов и др., 2016).

Название минералу дали в честь Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

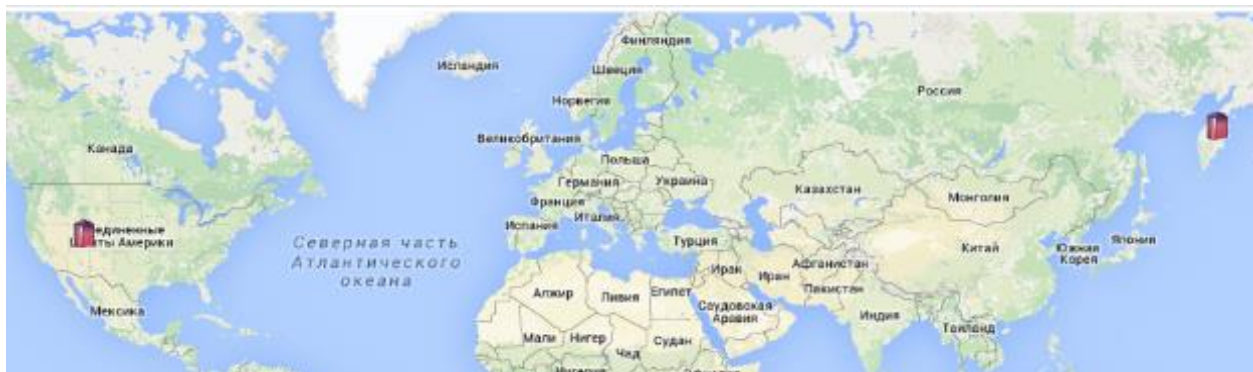


Рисунок 2. Места обнаружения ивсита: влк. Толбачик и шахта Blue Lizard (mindat.org).

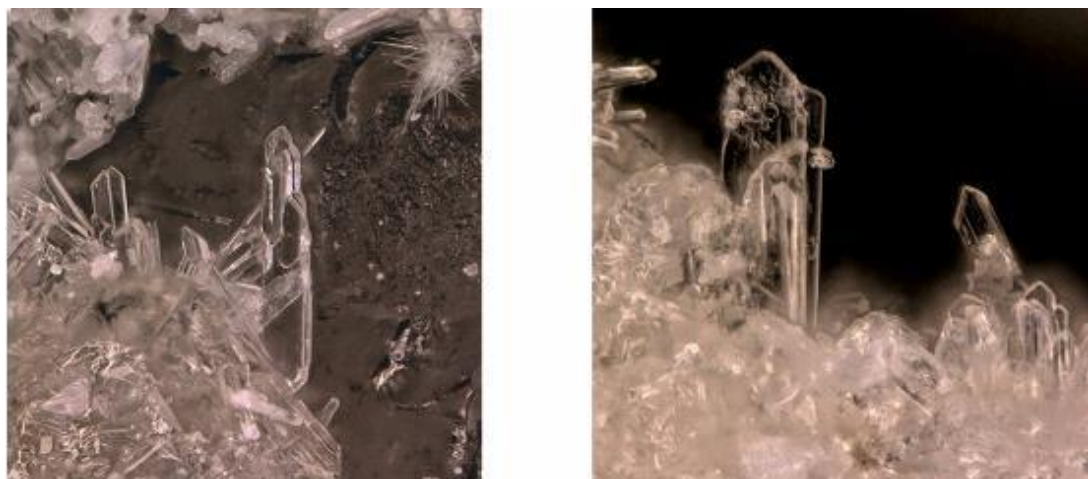


Фото 6. Минералы ивсита, найденные в шахте Blu Lizard, штат Юта (mindat.org).

Минерал встречается в виде агрегатов из таблитчатых кристаллов, уплощенных по пинакоиду $\{100\}$ и ограненных ромбическими призмами $\{120\}$ и $\{-102\}$. Кристаллы ивсита прозрачные, бесцветные, неустойчивые в природных условиях. Эмпирическая формула близка к идеализированной $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, она подтверждена результатами расшифровки кристаллической структуры и совпадает с формулой синтетического аналога.

Структуру ивсита можно описать следующим образом (Филатов и др., 2016). В структуре атомы S имеет две независимые позиции, и координируются 4 атомами кислорода, образуя тетраэдры. Атомы Na имеют четыре независимые позиции, координируются шестью или семью атомами кислорода, и образуют при этом октаэдры или полиэдры с семью вершинами, которые соединяются друг с другом через ребра и вершины. Эти полиэдры, связанные по три и по шесть, образуют звенья зигзагообразных цепочек в направлении $[101]$. Далее они образуют слои, которые связываясь через

поделенные вершины вместе с сульфатными тетраэдрами, образуют трехмерный каркас (рисунок 3).

Атом Н находится посередине между атомами кислорода O1 и O7 соседних сульфатных групп, образуя симметричную водородную связь с конфигурацией, типичной для кристаллических структур минералов (рисунок 4). Расстояние O1–O7 составляет примерно 2.44 Å, тогда как длины связей Н–О равны 1.18 и 1.26 Å для O1 и O7 соответственно (Филатов и др., 2016).

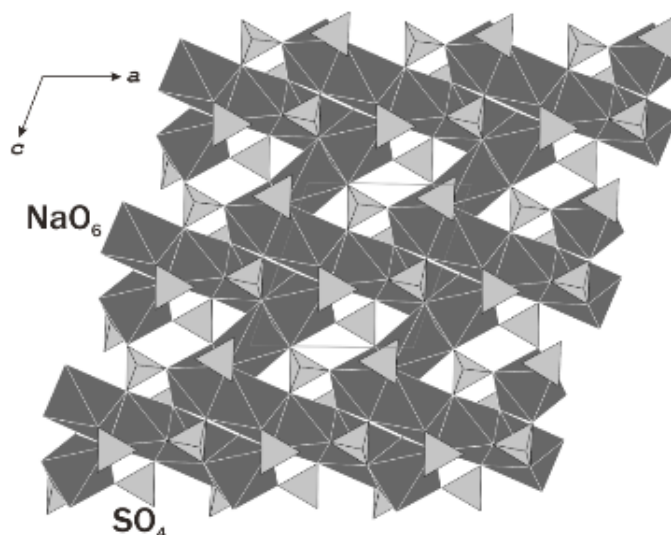


Рисунок 3. Кристаллическая структура ивсита (Филатов и др., 2014).

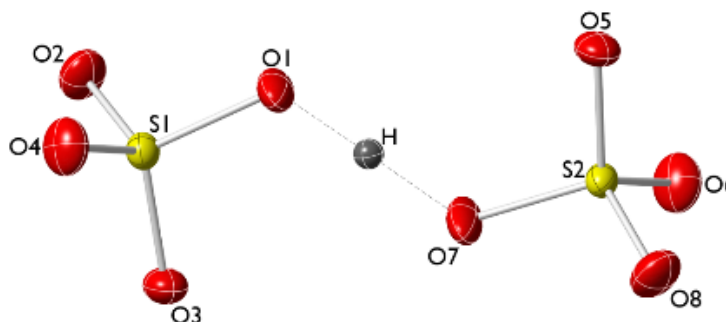


Рисунок 4. Водородная связь между сульфатными группами (Филатов и др., 2016).

2.3 Кристаллохимия ряда $M_3H(SO_4)_2$, $M = Na, K, NH_4, Rb$

Знакомство с литературой позволило выявить значительную группу сульфатов с водородом (таблица 2). Все эти соединения претерпевают фазовые переходы при изменении температуры и давления, а также проявляют сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические свойства.

Таблица 2. Группа протонированных сульфатов $M_3H(SO_4)_2$, $M = Na, K, NH_4, Rb$

Формула, минерал	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Z	Примечание
$Na_3H(SO_4)_2$, ивсит (порошковые данные)	$P2_1/c$	8,6389(69)	9,6514(44)	9,1335(78)	108,70(31)	721(2)	4	Данная работа (T = 298 K)
$Na_3H(SO_4)_2$, ивсит (монокристалльные данные)	$P2_1/c$	8.655	9.652	9.147	108.76	723.6	4	Филатов и др., 2016
$Na_3H(SO_4)_2$, ивсит (синтетический)	$P2_1/c$	8.648(1),	9.648(1)	9.143(1)	108.77 (1)	722,3	4	Catti et al., 1979
$Na_3H(SO_4)_2$	$P1$	8.633(2)	9.617(1)	9.082(1)	108.80(1)	713.8(2)	4	Fukami et al., 2014 (T = 139 K)
$Na_3H(SO_4)_2$	$P2_1/c$	8.6362(8)	9.6156(9)	9.0702(8)	108.746(10)	713.25(11)	4	Swain et al., 2007 (T = 100 K)
$Na_3H(SO_4)_2$	$P2_1/c$	8.6436(14)	9.6408(15)	9.1386(14)	108.792(2)	720.9(2)	4	Swain et al., 2007 (T = 293 K)
$Na_3H(SO_4)_2$	$P2_1/c$	8.6670(17)	9.6680(19)	9.2333(19)	108.763(3)	732.6(3)	4	Swain et al., 2007 (T = 500 K)
$K_3H(SO_4)_2$	$C2/c$	14.5676(17)	5.6506(7)	9.7094(11)	103.011(2)	778.72(16)	4	Swain et al., 2007 (T = 100 K)
$K_3H(SO_4)_2$	$C2/c$	14.7033(16)	5.6841(6)	9.7756(11)	102.981(2)	796.12(15)	4	Swain et al., 2007 (T = 293 K)
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	$C2/c$	15.418(5)	5.905(5)	10.223(5)	102.806(5)	907.6(2)		Fries et al., 2002
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	$C2/c$	15.4387(2)	5.8627(7)	10.1603(1)	101.818(2)	900.14(18)	4	Swain et al., 2007 (T = 293 K)
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	$R-3m$	5.9061(4)	5.9061(4)	22.608(3)	90.00	682.94(12)	1	Swain et al., 2007 (T = 420 K)
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$, летоциит (синтетический)	$C2/c$	15.435	5.865	10.1696	101.829			AMS, 2002 (T = 293 K)
$Rb_3H(SO_4)_2$	$C2/c$	15.0406(8)	5.8566(3)	10.0954(5)	102.502(9)	868.19(2)	4	Swain et al., 2007 (T = 100 K)
$Rb_3H(SO_4)_2$	$C2/c$	15.1460(5)	5.8914(2)	10.1590(3)	102.540(6)	884.87(5)	4	Swain et al., 2007 (T = 293 K)
$Rb_3H(SO_4)_2$	$C2/m$	20.1490(5)	11.7800(5)	8.1620(5)	112.838(5)	1785.42(4)	8	Swain et al., 2007 (T = 350 K)
$Rb_3H(SO_4)_2$	$C2/c$	20.4801(1)	11.8150(6)	16.3870(8)	114.577(7)	3606.00(1)	16	Swain et al., 2007 (T = 450 K)

Ивсит $Na_3H(SO_4)_2$ и его синтетический аналог не меняют свою пространственную группу $P2_1/c$ в температурном интервале 100–500 K, наблюдается лишь незначительное изменение размеров ячейки — термическое расширение. Здесь атом водорода не

совпадает с центром симметрии, как в аналогичном соединении с Rb, и нет существенных изменений координации Na или сульфатного тетраэдра (Swain et al., 2007).

Соединение $K_3H(SO_4)_2$ (рисунок 5) относится к моноклинной сингонии и обладает теми же свойствами, что и другие члены этого ряда. В исследовании (Swain et al., 2007) было установлено, что структура разрушается при 470 К и плавится при 490 К.

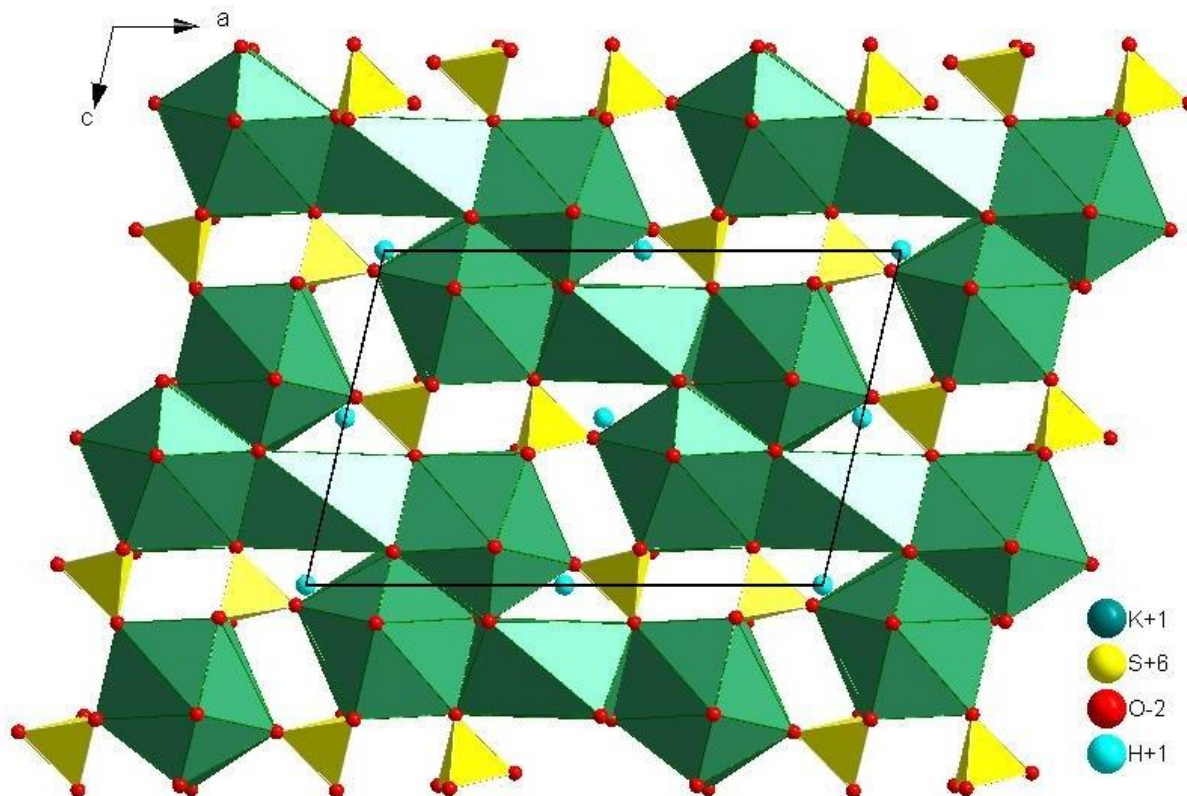


Рисунок 5. Структура $K_3H(SO_4)_2$ при температуре 20 °С
(нарисовано по координатам Swain et al., 2007).

Атомы серы занимают одну независимую позицию, атомы калия – две. Калий вместе с кислородом образует асимметричные полиэдры двух типов: 12–вершинники и октаэдры. Они объединяются в звенья – один октаэдр и пара 12–вершинников, — которые в свою очередь формируют зигзагообразные цепочки. Посредством сульфатных тетраэдров цепи объединяются в слои, образующие далее каркасную структуру.

Соединение $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ (рисунок 6) при 430 К имеет пространственную группу $R-3$. Авторы (Swain et al., 2007) отмечают, что при этой температуре у соединения наблюдается переход от сегнетоэластика к суперионному проводнику из-за смещения азота вследствие сдвигов и вращения сульфатных тетраэдров.

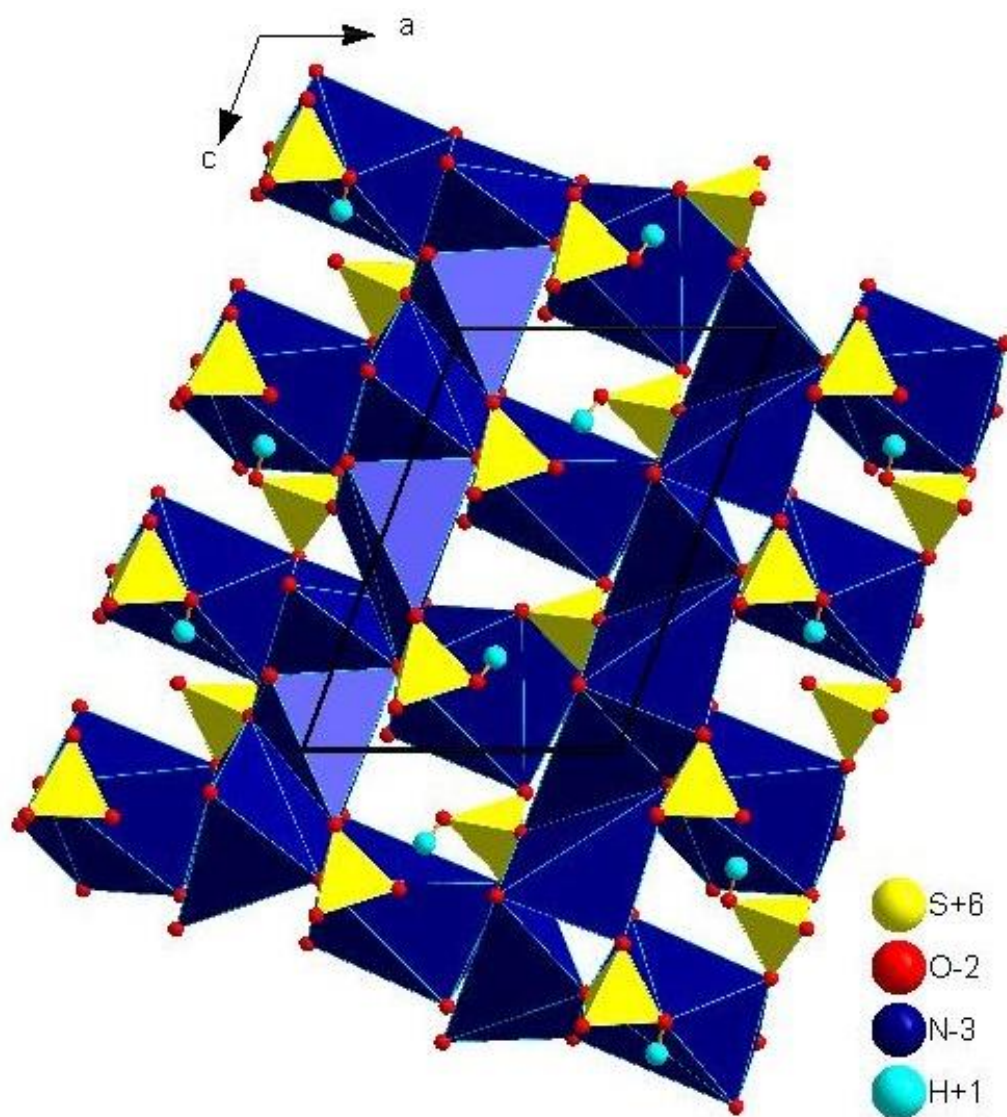


Рисунок 6. Соединение $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$
(нарисовано по координатам Swain et al., 2007).

В структуре атомы азота занимают 6 неэквивалентных позиций, атомы серы — четыре. Азот и водород образует катионы аммония, и вместе с кислородом образует ассиметричные полиэдры. Эти полиэдры, объединяются друг с другом по вершинам и ребрам, образуют трёхмерный каркас.

Соединение $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (рисунок 7) кристаллизуется в моноклинной сингонии, но при 350 K меняет пространственную группу $\text{C}2/\text{c}$ на $\text{C}2/\text{m}$, а при 425 K возвращается к прежней структуре. Объем элементарной ячейки при росте температуры с 293 K до 425 K и полиморфном превращении увеличивается в 4 раза в результате иного выбора осей.

В структуре атомы рубидия занимают 2 независимые позиции, а сера одну. Рубидий вместе с кислородом образует ассиметричные полиэдры, которые формируют ленты, связанные через ребра. Ленты через сульфатные тетраэдры связываются в слои и в трёхмерную структуру.

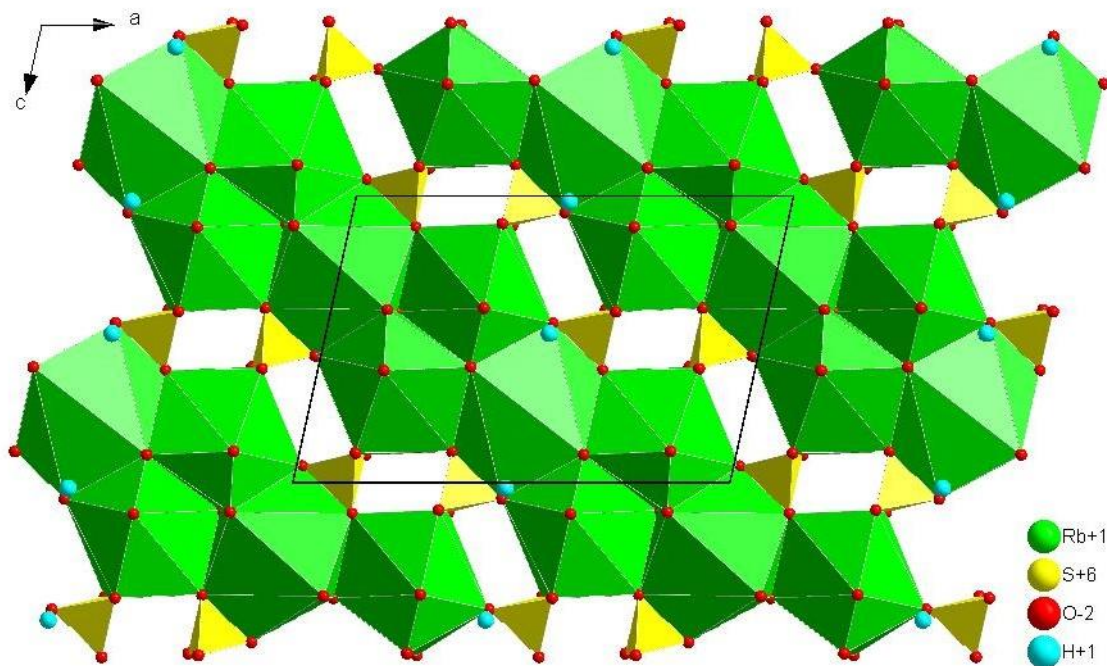


Рисунок 7. Соединение $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$
(нарисовано по координатам Swain et al., 2007).

В целом можно сделать вывод (Swain et al., 2007), что особенности фазовых переходов в семействе $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ обусловлены водородными связями, искажениями сульфатных тетраэдров и сменой M -атомов. Диэлектрические и проводниковые свойства связаны со структурными переходами. Необходимо отметить, что высококачественные кристаллы с высоким разрешением могут быть использованы в исследованиях фазовых переходов.

2.4 Основные черты высокотемпературной кристаллохимии сульфатов

Сульфаты — гетеродесмичные соединения и наиболее прочными являются связи в тетраэдрах SO_4 . Высокая валентность центрального атома определяет малый остаточный заряд тетраэдра и каждого атома кислорода. Поэтому ионные связи вне тетраэдров оказываются относительно слабыми. Именно эти слабейшие внешние для тетраэдров связи определяют значительное тепловое расширение сульфатов. В качестве примеров рассмотрены тенардит и пийпит (Филатов, 1990).

Тенардит (Na_2SO_4) относится к ромбической сингонии и имеет следующие параметры: $a = 5,86\text{ \AA}$, $b = 12,30\text{ \AA}$, $c = 9,8\text{ \AA}$, пр. гр. $Fddd$, $Z = 8$ (Филатов, 1990). В ходе исследований было установлено существование двух эндотермических эффектов при температурах 270°C и 880°C , при которых, соответственно, происходит полиморфный

переход тенардита в гексагональную модификацию («метатенардит») при 240 °С и плавление.

Зависимость параметров a , b , c и объема почти линейна (рисунок 8, таблица 3). Анизотропия термических деформаций появляется вследствие интенсивного расширения вдоль оси c . Для ромбической модификации умеренная анизотропия согласуется с выдержанными по длине связями в октаэдре NaO_6 , а в гексагональной фазе резкая анизотропия деформаций может свидетельствовать о ярко выраженном слоистом характере ее кристаллической структуры и расположении слоев перпендикулярно оси c .

Таблица 3. Коэффициенты термического расширения для тенардита и «метатенардита»

Фаза	Температура, °С	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V
Ромбическая	0–220	13	24	37	74
Гексагональная	250–800	17	17	150	184

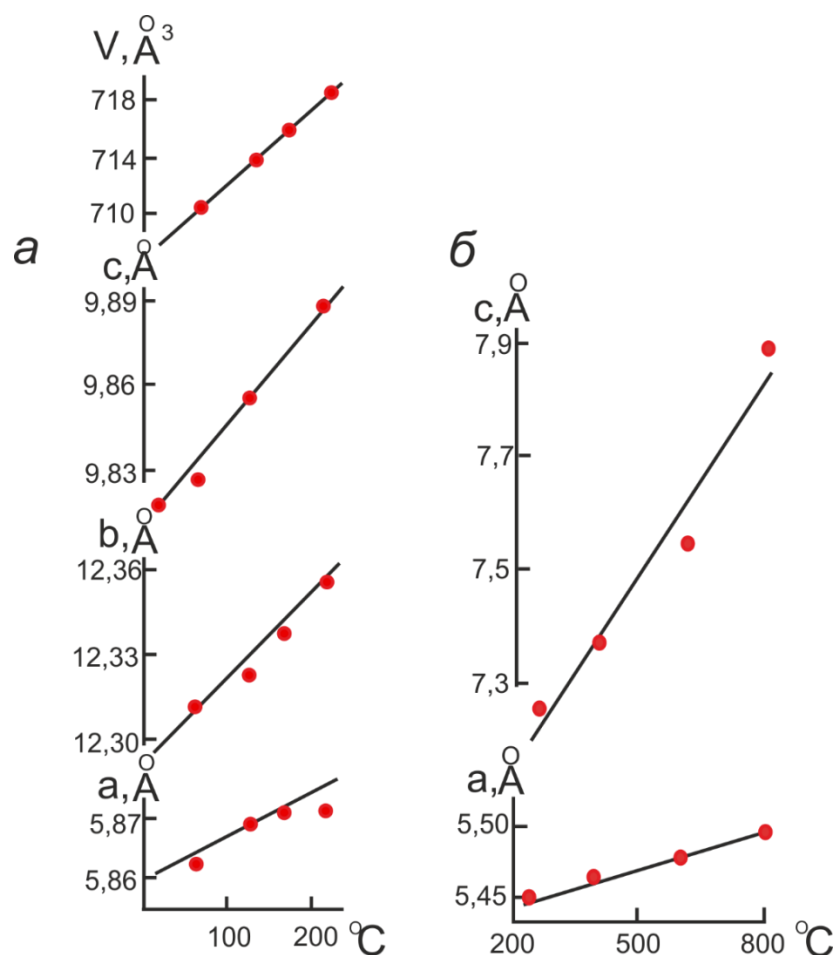


Рисунок 8. Зависимость от температуры параметров и объема элементарной ячейки ромбической (тенардит) (а) и гексагональной («метатенардит») (б) (Филатов, 1990).

Пийтит ($\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{Na}, \text{Cu}) \text{Cl}$) имеет тетрагональную сингонию, $a = 13,67 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$, $Z = 8$ (Филатов, 1990). Фаза не меняется до 500 °С, после чего переходит в

новую фазу в температурном интервале от 500 ° до 550 °С (рисунок 9), далее превращается в тенорит CuO.

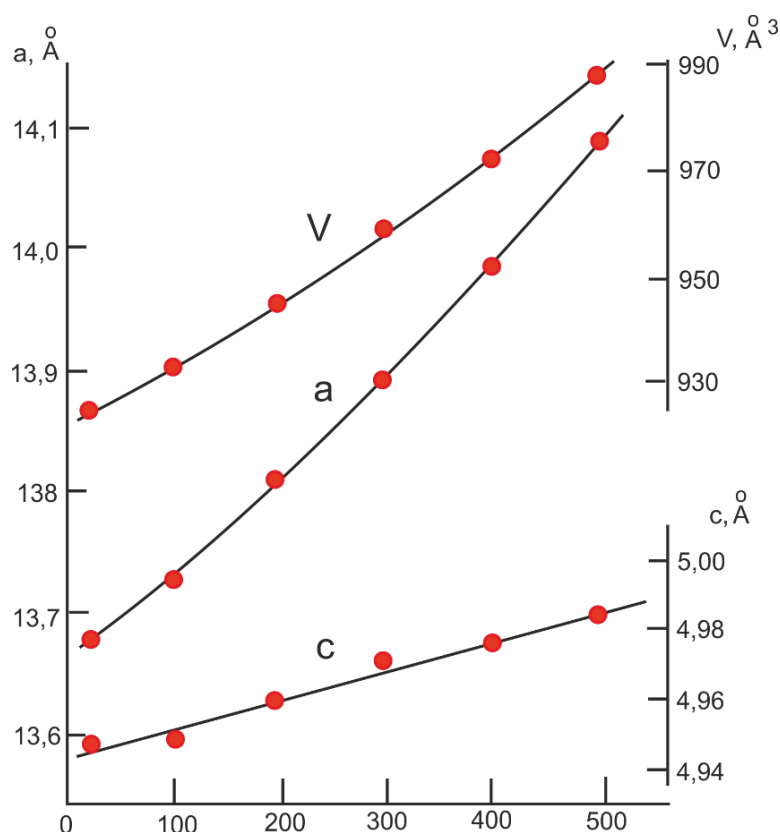


Рисунок 9. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки пийпита от температуры (Филатов, 1990).

Благодаря структуре минерала, а именно цепочкам $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, параллельным [001], тепловое расширение вдоль главного направления в 3 раза слабее, чем по нормали, т.е. направление наименьшего коэффициента теплового расширения и наибольшего радиус – вектора индикатрисы совпадает с осью цепочек (Филатов, 1990).

2.5 Характерные черты соединения $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при низких температурах

К группе соединений с общей формулой $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ относится фаза $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, кристаллизующаяся в моноклинной сингонии при комнатной температуре, его гексагональная полиморфная модификация существует выше (533 К). По мнению авторов (Fukami et al., 2014), гексагональная фаза появляется вследствие разрыва связей H–Na. При понижении температуры, сингония кристаллов понижается до триклинной. Объяснение дается в (Fukami et al., 2014). Связь Na–O почти не изменяется, в то время как связи в тетраэдре SO_4 и кислородно–водородные связи становятся короче, причем длина связей изменяется по–разному: в среднем три из них в двух тетраэдрах оказывается

несколько длиннее, чем пять остальных, а в Н–О–Н одна связь больше другой. По расчетам дипольный момент увеличивается, что позволило авторам работы предположить, что $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ может обладать сегнетоэлектрическими свойствами при низких температурах.

3 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Отобрать чистую пробу ивсита было весьма сложно: минералы находятся в сростках и некоторые из них выглядят одинаково, и поэтому было решено синтезировать аналог ивсита. Синтез проводился разными способами.

3.1 Синтез

Впервые синтетический ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ был получен Фаустом и Эссельманом (Faust, Esselmann, 1926) из раствора концентрированной серной кислоты и сульфата натрия, а в 1979 г был случайно синтезирован в результате разложения маттеучита ($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) при 353 К — Катти и Феррарисом (Catti et al., 1979). Синтез в данной исследовательской работе проводился путем кристаллизации из раствора серной кислоты и сульфата натрия.

Приготовление раствора. В качестве химических реактивов были использованы концентрированная серная кислота H_2SO_4 (98%), дистиллированная вода H_2O и сульфат натрия Na_2SO_4 (х. ч.).

Условия синтеза приведены в таблице 4.

Реакция проходила по формуле $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Таблица 4. Условия синтеза синтетического аналога ивсита

№ образца Реактивы/ условия синтеза	№ 1	№ 2		№ 3
		2.1	2.2	
H_2SO_4 (98%), мл	4	7		0,5
Na_2SO_4 , г	2	2		4,06
H_2O , мл	—	—		Добавлялась до полного растворения Na_2SO_4 ($t=35^\circ\text{C}$)
Температура, $^\circ\text{C}$	20	20		100
Длительность кристаллизации	1 месяц	1 месяц	1 год	1 сутки

В результате синтеза получили несколько образцов ивсита с примесью маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaHSO_4 и образец гомогенного маттеучита NaHSO_4 после длительной выдержки (№ 2.2 в таблице 4). Вероятно, маттеучит образовался в растворе концентрированной серной в результате наличия небольшого количества воды (2%) и ее захвата из атмосферы в процессе длительной выдержки.

3.2 Порошковая рентгенография.

Основной задачей порошковой рентгенографии является определение фазового состава образцов, параметров элементарной ячейки и симметрии кристаллов в образце.

Рентгенографировались образцы с ТТИ и синтетических ивсита и маттеучита. Измерения проводились на дифрактометре Rigaku «MiniFlex II» ($\text{CuK}\alpha_{1+2}$, 30 kV, 15 mA, углы от 5° до 70°).

Компьютерная обработка проводилась в программном комплексе «PDXL», «PDWIN» и «ThetaToTensor».

С помощью программного комплекса «PDXL» проводился качественный фазовый анализ по международной базе порошковых дифракционных данных PDF-2, разработанной International Centre Diffraction Data (ICDD). База структурных данных ICSD (International Crystal Structure Database) использовалась для поиска *.cif-файлов соединений.

3.3 Терморентгенография

Терморентгенографией можно обнаружить и исследовать фазовые переходы при изменении температуры, а также определить коэффициенты термического расширения (Филатов, 1990). Также метод терморентгенографии позволяет моделировать твердофазные превращения постэруптивного процесса.

Исследования природного ивсита и синтетических образцов (таблица 4) проводились с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha_{1+2}$, 40 kV, 40 mA, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с высокотемпературными камерами «R-300» и «SHT-1500». Образец готовили на платиновой подложке осаждением из гептановой суспензии. Средняя скорость нагревания $40^\circ\text{C}/\text{ч}$. Температурный диапазон исследования для синтетического образца этого года -180 – 240°C и 25 – 850°C на воздухе, для образца прошлого года -180 – 240°C в вакууме, для ивсита 25 – 700°C на воздухе.

Компьютерная обработка проводилась в программном комплексе “ThetaToTensor” (ТТТ). Работа в программе «ThetaToTensor» начинается с раздела «Обработка рентгенограмм», где корректируется фон и определяется положение дифракционных пиков 2θ . Далее в программе «Поправка по стандарту» учитываются систематические ошибки в экспериментально определенные значения 2θ . В «Расчете ПЭЯ» по этим значениям 2θ и заданным дифракционным индексам hkl для пиков вычисляются параметры ячейки методом наименьших квадратов (МНК) при каждой температуре исследования, дополнительно для уточнения дифракционных индексов hkl пиков на

данном этапе используется программа «Теоретическая дифрактограмма» программного комплекса PDWIN. По этим значениям параметров строятся графики зависимостей параметров от температуры, которые можно просмотреть в разделе «Аппроксимации ПЭЯ». В разделе «Расчет тензора» рассчитываются коэффициенты тензора и наглядно представляются результаты расчетов.

При обработке рентгенограмм, снятых при разных температурах, и вычислении коэффициентов термического расширения использовались учебные пособия (Бубнова, Кржижановская, Филатов, 2011; Бубнова, Филатов, 2013).

3.4 Термический анализ

Метод термического анализа основан на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих фазовые превращения веществ в условиях непрерывно изменяющейся температуры. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой появляются площадка или изломы. Измерительная камера дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) состоит из двух ячеек: для образца и для эталона. Это необходимо для измерения временной зависимости разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой эталона (Шаталова, 2011).

Термогравиметрия (ТГ) показывает, как изменяется масса образца при нагревании. Для измерения используется термоанализатор, состоящий из высокоточных весов с тиглями. Рядом с образцом находится контрольная высокоточная термопара. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер. Для наглядности результаты выводятся в виде ТГ-кривых — изменения массы навески от температуры и скорость ее изменения (Шаталова, 2011).

ДСК и ТГ применялись для исследования термических фазовых превращений природного ивсита и синтетического образца №3 (см. таблицу 4). Исследование проводилось на приборе термического анализа (ДСК и ТГ) Netzsch STA 449-F3-Jupiter в керамическом тигле. Температурный интервал съемки 25–1000 °С на воздухе, скорость нагревания 10 °С/мин.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Как было сказано выше, все образцы сначала рентгенографировались в комнатных условиях. По результатам РФА были выбраны образцы для терморентгенографии. Терморентгенографировались проба ивсита с Толбачика, образцы синтетического аналога ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (образец №3, см. таблицу 4) и синтетического маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образец №2.2, см. таблицу 4). Образец синтетического ивсита был также изучен при низких температурах в вакууме. Было исследовано термическое поведение этих образцов – последовательность фазовых превращений и термическое расширение. Образцы природного и синтетического ивсита также были исследованы методом ДСК и ТГ.

4.1 Результаты рентгенофазового анализа

Результаты РФА образца с ТТИ. На дифрактограмме (рисунок 10) видно, что образец с ТТИ многофазный: помимо ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в нем в большом количестве содержится крэнкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, изучением которого занимается параллельная группа вулканологов под руководством д. г.-м. н. О.Й. Сийдры, а также маттеучит $\text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и вантгоффит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$

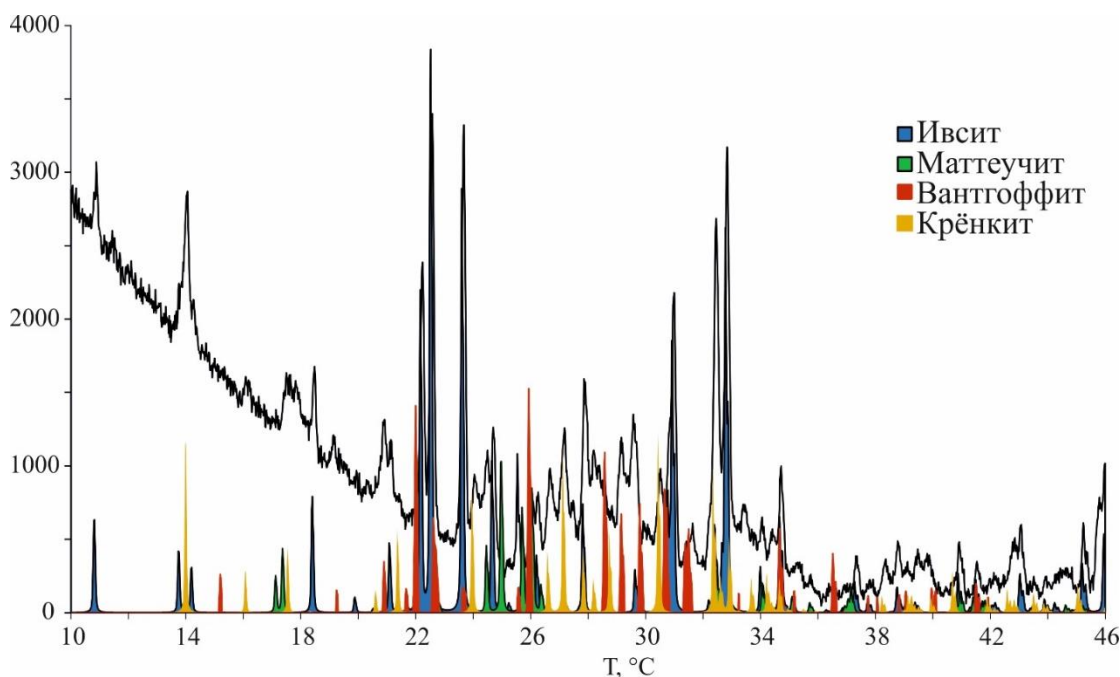


Рисунок 10. Дифрактограмма образца ивсита с примесями, взятых на ТТИ.

Результаты РФА синтетических образцов. Синтезированные образцы (см. таблицу 4) содержали аналоги ивсита и маттеучита. В результате синтеза в четырех образцах (см. п. 3.2, таблица 4) образовалось несколько фаз: синтетический аналог ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaHSO_4 (рисунок 11).

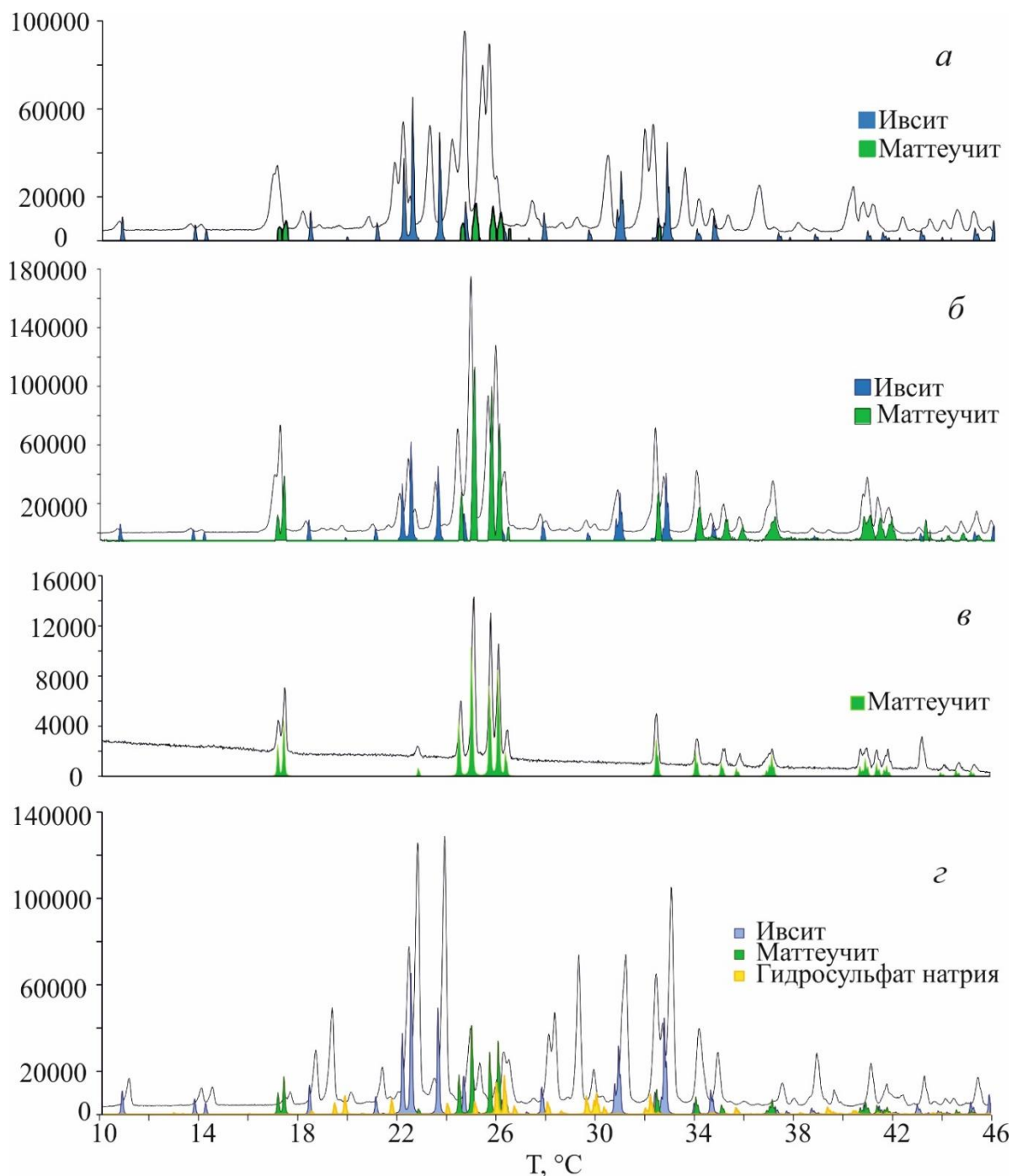


Рисунок 11. Дифрактограммы синтетических образцов:
 а) образец №1 – $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 50/50;
 б) образец №2.1 – $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 30/70;
 в) образец №2.2 – $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 100%;
 г) образец №3 – $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NaHSO}_4$ – 85/9/6.

Только образец № 2.2 однофазен — он содержит синтетический маттеучит, остальные образцы содержат примеси, их фазовый состав приведен ниже и дана его полуколичественная оценка:

- образец № 1 (2 г /4 мл) — $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (50%), $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50%);
- образец № 2.1 (2 г /7 мл) — $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (30%), $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (70%);
- образец № 3 (4,06 г/0,5 мл) — $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (85%), $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9%), NaHSO_4 (6%).

4.2 Результаты высокотемпературной терморентгенографии и термического анализа образца ивсита с Толбачика

Как говорилось в п.4.1, по результатам рентгенофазового анализа (рисунок 10) было установлено, что в образце есть примеси: крэнкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вантгоффит $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$, маттеучит $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Данные терморентгенографии. Изменение дифракционной картины пробы ивсита с повышением температуры представлено в 2D–изображении на рисунке 18. Видно, что все пики смещаются в сторону меньших углов 2θ с увеличением температуры, что говорит об увеличении параметров элементарной ячейки, но эти смещения небольшие (за исключением пиков метатенардита), следовательно, параметры изменились незначительно.

По исчезновению пиков исходных минералов и появлению пиков других фаз на 2D–терморентгенограмме можно определить следующую последовательность термического изменения фазового состава образца с ТТИ (рисунок 12):

- сначала при 75–100 °С исчезают пики маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – дегидратация (нижняя штриховая линия);
- выше при 150–175 °С происходит дегидратация крэнкита $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в результате формируется безводный саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Изучением этих минералов занимается другая группа вулканологов по руководством д. г.–м.н. О. Сийдрой;
- при 200–225 °С ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ разлагается, образуется незначительное количество тенардита и появляются пики неизвестной фазы, усиливается интенсивность пиков вантгоффита $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$;
- в интервале 375–400 °С вантгоффит $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ разлагается, исчезают пики тенардита, формируется гексагональный метатенардит Na_2SO_4 ;
- при 525–550 °С разлагается саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ и формируются пики тенорита CuO ;
- выше 550 °С основной фазой является метатенардит Na_2SO_4 и тенорит CuO .

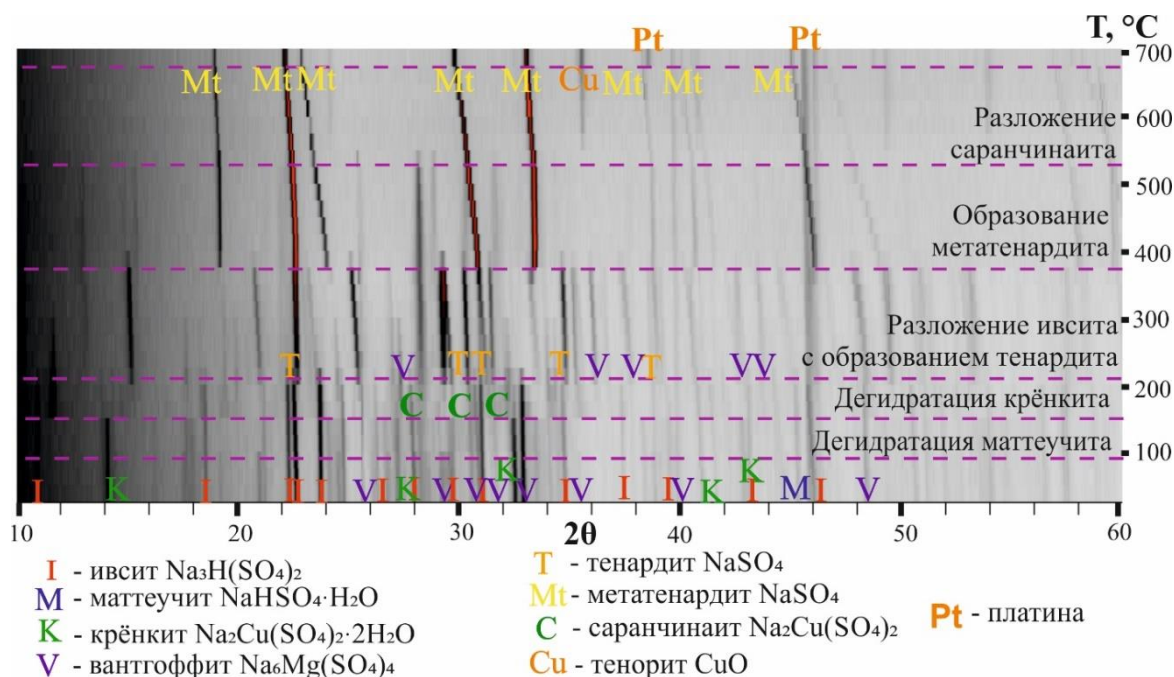


Рисунок 12. Терморентгенограмма образца ивсита с примесями, взятых на ТТИ ($T = 25\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$).

Данные ДСК и ТГ. Термический анализ использовался для определения температуры тепловых эффектов и потерь массы, по которым можно судить о характере фазовых превращений. Большинство тепловых эффектов сопровождается потерями массы, однако, учитывая гетерофазный состав образца, сложно однозначно определить в какой из фаз происходит превращение. Интерпретация тепловых эффектов и потерь массы в сопоставлении с изменением дифракционной картины дается в следующем параграфе.

На рисунке 13 наблюдаются несколько термических эффектов, отвечающих фазовым превращениям. Учитывая, что большинство, находящихся в ассоциации минералов, являются водными и протонированными, естественно предположить, что будут происходить процессы дегидратации.

Первый эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, происходит в интервале $50\text{--}76\text{ }^\circ\text{C}$, потеря массы $1,5\text{--}2\%$. Следующий двойной пик начинается при $110\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$, сопровождаемый более значительной потерей массы — 4% , и при $150\text{--}171\text{ }^\circ\text{C}$ потеря массы составляет 5% . Далее в интервале $171\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ идет незначительная потеря массы 2% . На $386\text{ }^\circ\text{C}$ пик, при котором потеря массы в интервале $350\text{--}425\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 3% . До $700\text{ }^\circ\text{C}$ масса не меняется, в этом интервале наблюдается тройной пик при $500\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$. При температуре от 700 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ потеря массы составила 14% .

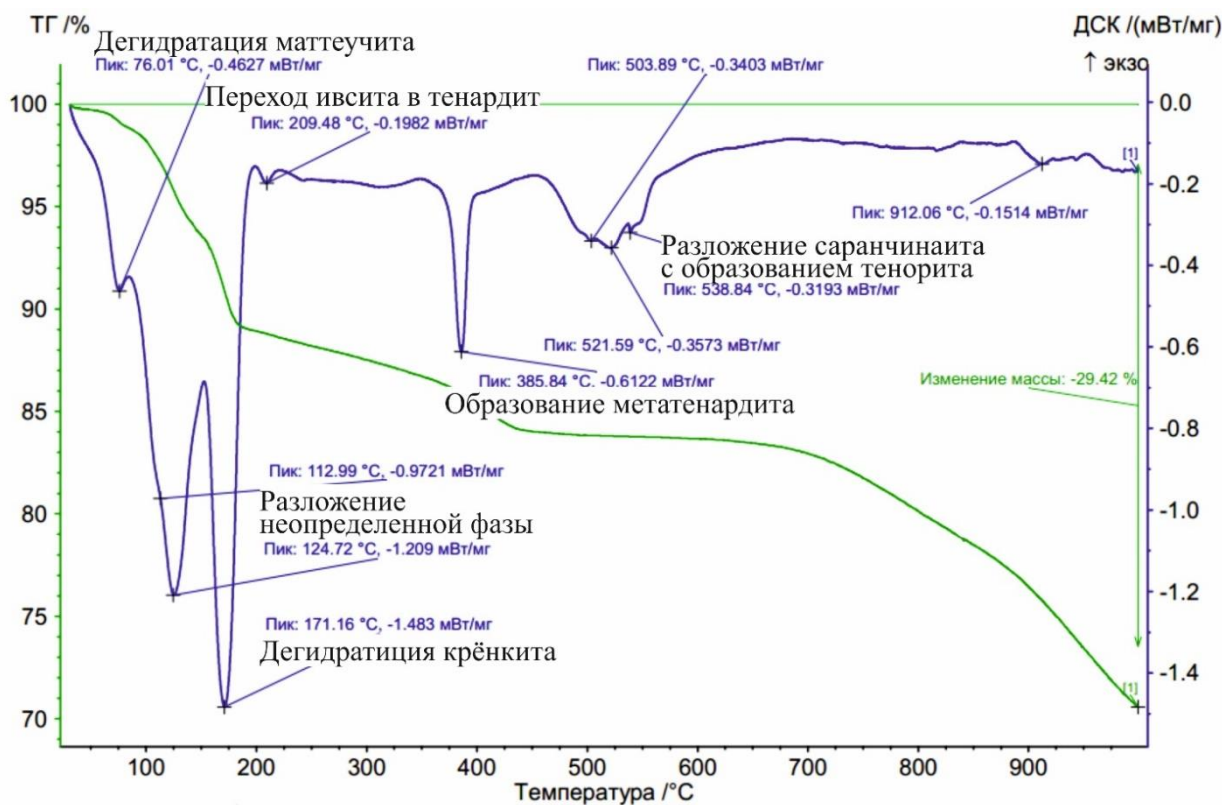


Рисунок 13. Термический анализ образца ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с Толбачика ($T = 25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$).

Интерпретация данных терморентгенографии, ДСК и ТГ. После анализа данных можно сопоставить результаты исследования. Фазовые превращения, температуры термических эффектов и потери массы приведены в таблице 5. Видно, что в целом данные сопоставимы

Таблица 5. Сопоставление данных терморентгена, ДСК и ТГ.

Температура, $^\circ\text{C}$			Фазовые превращения
ТР*	ДСК	ТГ	
75–100	50–76	25–90	Дегидратация маттеучита (потеря массы 2 мас. %)
	110–125	95–125	Эндотермический эффект (потеря массы 4 мас. %)
150–175	150–171	150–175	Дегидратация крэнкита, образование саранчинаита (потеря массы 5 мас. %)
200–225	171–350	175–350	Дегидратация ивсита, образуется тенардит и появляются пики неизвестной фазы, усиливаются пики вантгоффита (потеря массы 2 мас. %)
375–400	350–386	350–425	Разложение вантгоффита (потеря массы 3 мас. %), тенардит переходит в метатенардит
525–550	475–539	425–700	Разложение тенардита, формирование тенорита (масса не меняется)
>550		700–1000	Основные фазы — метатенардит и тенорит (потеря массы 14 мас. %, предположительно SO_3)

4.3 Терморентгенография и термический анализ образца синтетического аналога ивсита

Как было сказано выше, однофазный образец ивсита получить не удалось. В качестве примесей в присутствии маттеучит и NaHSO_4 . Образец №3, содержащий максимальное количество ивсита (около 85 масс. %), рентгенографировали при низких (вакуум, $T = -180\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$) и высоких температурах ($T = 25\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$). Этот образец был также изучен ДСК и ТГ в широком интервале температур.

Высокотемпературная терморентгенография

Данные терморентгенографии. Изменение дифракционной картины синтетического ивсита представлено в 2D-изображении на рисунке 20. По исчезновению пиков исходных минералов и появлению пиков других фаз на 2D-терморентгенограмме также определяем последовательность термического изменения фазового состава (рисунок 14):

- при $50\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$ дегидратирует маттеучит $\text{NaHSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, что несколько ниже, чем в образце с ТТИ, и образуется NaHSO_4 .
- далее NaHSO_4 при $175\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ дегидратирует до ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
- при $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ исчезают его последние пики ивсита, выше, чем в природном образце, и образуются тенардит Na_2SO_4 и пиросульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$;
- при $375\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ обе фазы переходят в метатенардит Na_2SO_4 .

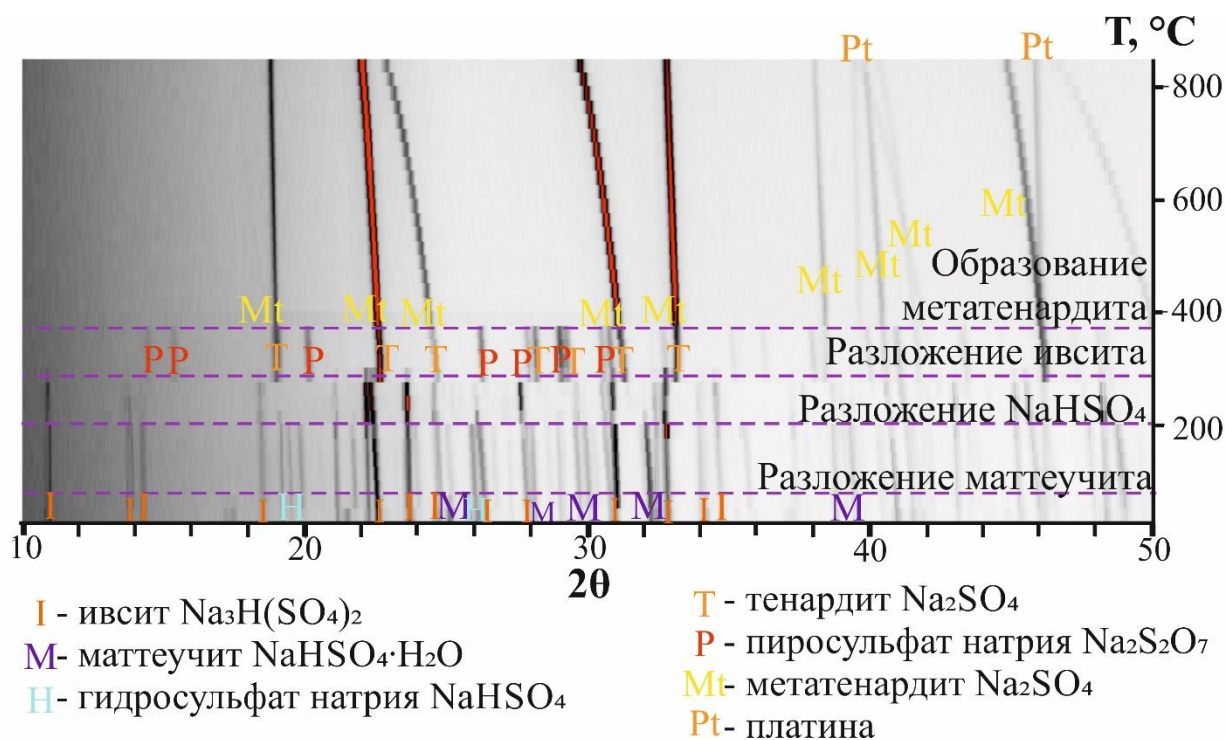


Рисунок 14. 2D-терморентгенограмма синтетического образца ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($T = 25\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$).

Данные ДСК и ТГ. Фазовый состав образца №3 (таблица 4) значительно проще и его легче анализировать. Все тепловые эффекты сопровождаются потерями массы.

По термическим эффектам рисунка 15 можно сказать, что при 50–70 °С дегидратирует маттеучит с образованием NaHSO_4 (потеря массы – 0,66%), который при 165–185 °С переходит в ивсит по следующему уравнению:



При 350–382 °С разлагается ивсит до пиросульфата натрия и тенардита:



В сумме по реакциям этих уравнений потеря массы составляет 13%.

Образовавшийся пиросульфат натрия при 370–393 °С разлагается и вместе с сульфатом натрия переходит гексагональную модификацию последнего — метатенардит:



Здесь потеря массы составила 8,8%. В интервале температур 425–650 °С наблюдается группа незначительных термических эффектов с потерей массы 7%. При 850–882 °С плавится метатенардит.

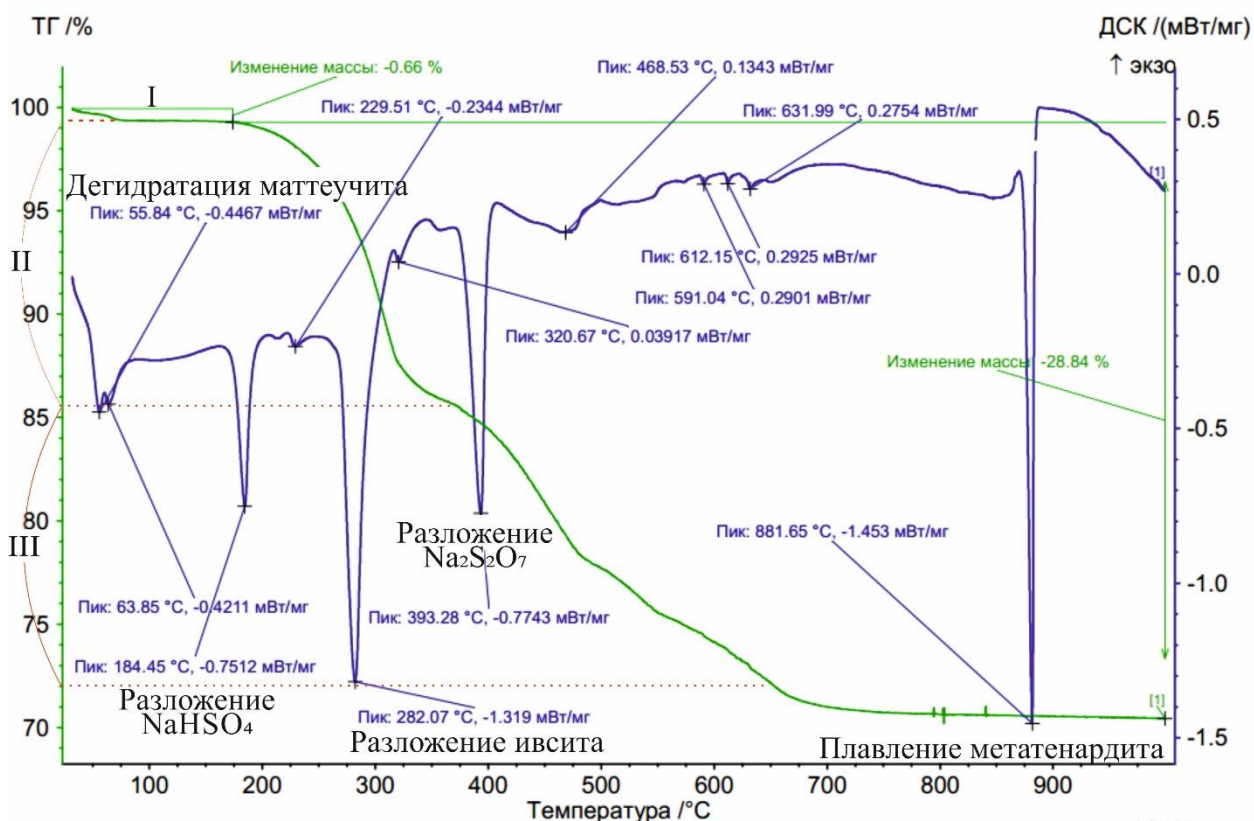


Рисунок 15. Термический анализ синтетического ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($T = 25\text{--}1000$ °С).

Интерпретация данных терморентгенографии, ДСК и ТГ. После анализа данных можно сопоставить результаты исследования. Фазовые превращения, температуры термических эффектов и потери массы приведены в таблице 6.

Таблица 6. Сопоставление данных терморентгена и ДСК и ТГ синтетического образца

Температура, °C			Фазовые превращения
ТР	ДСК	ТГ	
50–75	50–70	25–175	дегидратация маттеучита, образование NaHSO_4 (потеря массы 0,66 масс.%)
175–200	165–185	175–260	NaHSO_4 дегидратирует до ивсита (потеря массы 3 масс.%)
250–300	260–282	260–325	Ивсит дегидратирует до тенардита и пиросульфата натрия (потеря массы 10 масс.%)
375–400	375–393	325–490	Пиросульфат натрия разлагается, образуется метатенардит (потеря массы 8 масс.%)
	425–650	490–700	Потеря массы 7 мас. %
	850–882		плавление метатенардита

Низкотемпературная терморентгенография.

Во время съемки маттеучит перешел в α - и β - NaHSO_4 , так как терморентгенография при низких температурах проводится в условиях вакуума, который, выводит воду из кристаллической решетки (рисунок 16).

Приблизительно при температуре 140 °C обе полиморфные фазы NaHSO_4 переходят в ивсит.

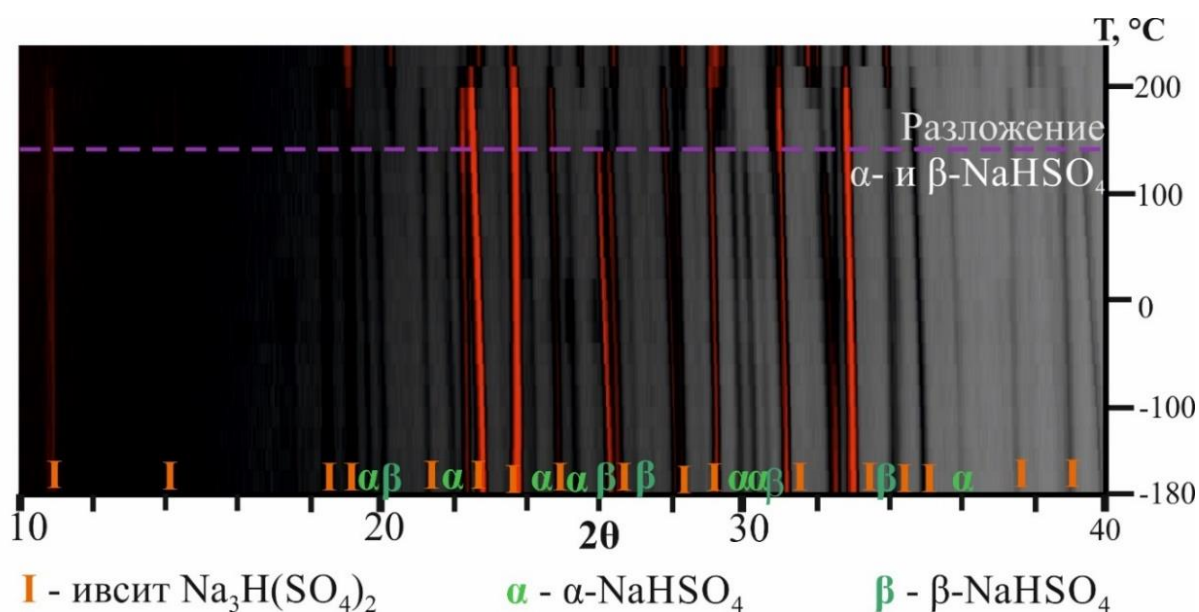


Рисунок 16. 2D-терморентгенография синтетического ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при низких температурах (вакуум, $T = -180\text{--}220$ °C).

4.4 Высокотемпературная терморентгенография маттеучита

Терморентгенографический анализ маттеучита проводился при температурах 25–200 °С (рисунок 17). При 50–60 °С маттеучит переходит в α - NaHSO_4 , разлагающийся при 170 °С.

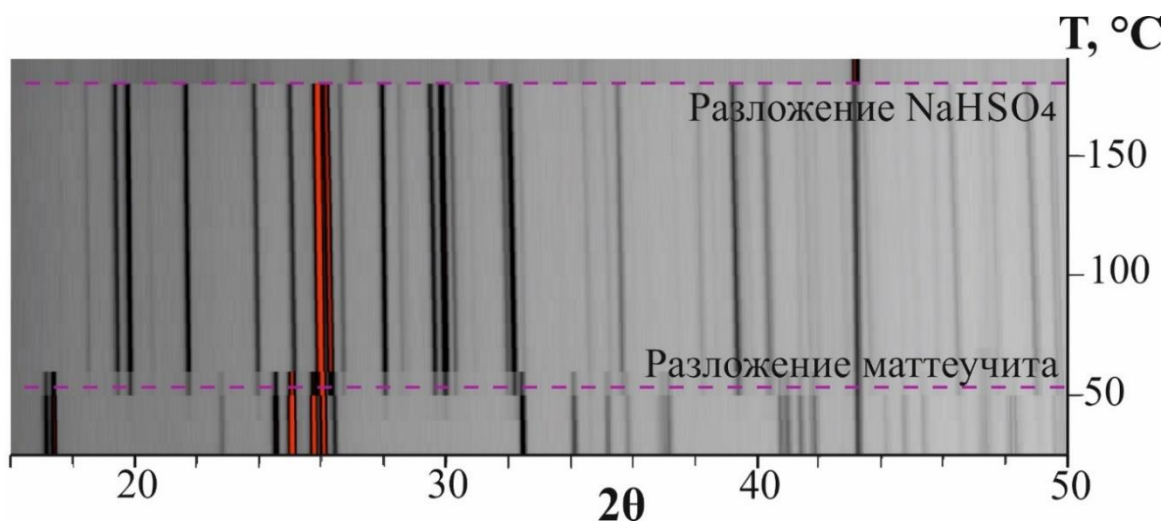


Рисунок 17. 2D-Терморентгенограмма маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T = 25\text{--}180$ °С).

4.5 Оптическая съемка образцов

Для определения морфологии поверхности кристаллов синтетические ивсит и маттеучит снимались под оптическим микроскопом при 15-, 20- и 50-кратных увеличениях.

У синтетического ивсита образуются друзы прозрачных кристаллов, вытянутых и уплощенных по пинакоиду и ограненных призмами (фото 7).

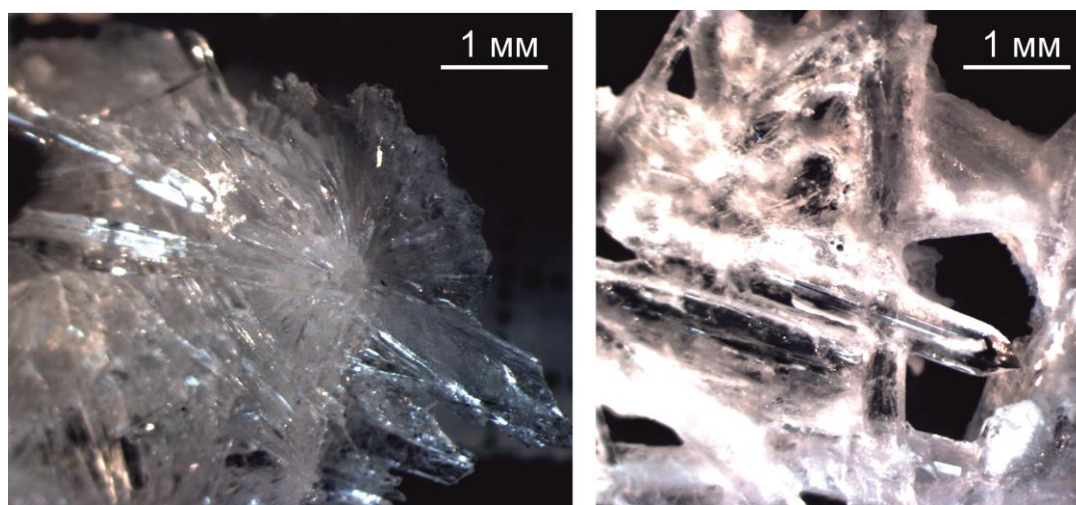


Фото 7. Образец синтетического аналога ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Кристалл синтетического маттеучита бесцветен, уплощен по пинакоиду и ограничен ромбической призмой (фото 7). На поверхности можно наблюдать зоны роста, внутри некоторых участков находятся газо–жидкие включения.

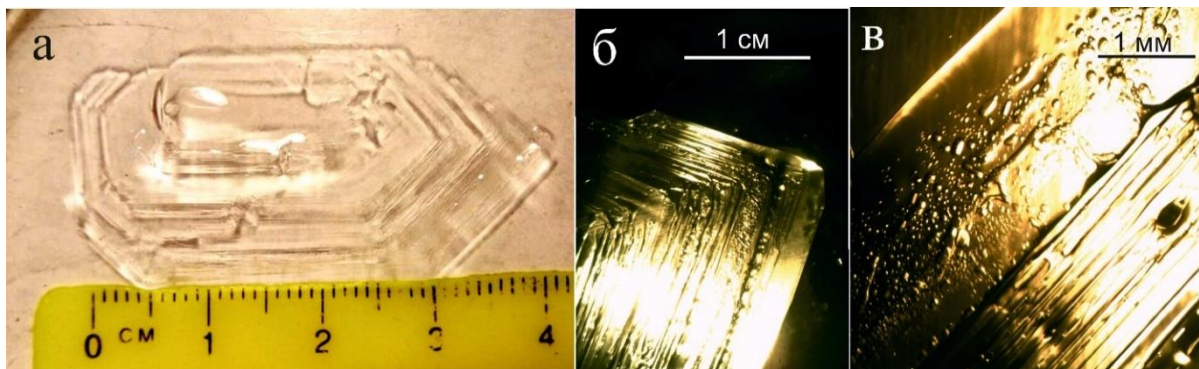


Фото 7. Образец синтетического маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1 Термическое расширение природного ивсита с ТТИ по данным терморентгенографии

Как уже говорилось в п. 4.2 для исследования методом терморентгенографии была отобрана проба ивсита, которая оказалась гетерогенной смесью минералов: в смеси также были крэнкит, вантгоффит, маттеучит. 2D-дифракционная картина пробы ивсита представлена на рисунке 12 видно, ивсит разлагается выше 180 °С. Соответственно, в при каждой температуре исследования были вычислены параметры элементарной ячейки ивсита методом наименьших квадратов по 15–20 дифракционным пикам. Зависимость параметров ячейки от температуры (рисунок 18) выявляет резкую анизотропию термических деформаций ивсита.

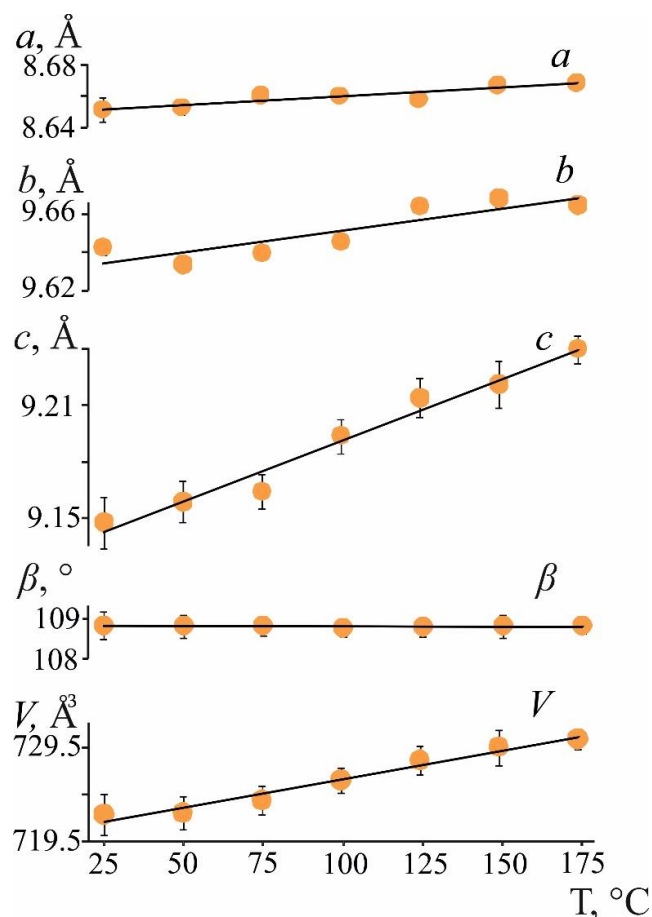


Рисунок 18. Зависимость параметров ячейки ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ от температуры в интервале 25–170 °С.

Параметры элементарной ячейки природного ивсита от температуры аппроксимировали полиномом 1 степени в интервале температур 25–175 °С (таблица 7).

Таблица 7. Аппроксимация параметров элементарной ячейки ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ от температуры

Параметр	Природный ивсит, 25–175 °С
a	$a = 8.6493(23) + 0.100(23) \cdot 10^{-3}t$
b	$b = 9.6322(60) + 0.222(57) \cdot 10^{-3}t$
c	$c = 9.1362(31) + 0.423(31) \cdot 10^{-3}t$
β	$\beta = 108.829(17) - 0.21(17) \cdot 10^{-3}t$
V	$V = 720.32(51) + 59(5) \cdot 10^{-3}t$

С использованием полиномов аппроксимации по программе ТТТ (см. п. 3.3) определены главные значения тензора термического расширения, коэффициенты расширения вдоль кристаллографических осей и ориентировка тензора. Эти данные представлены в таблице 8. Для моноклинного кристалла одна из осей тензора, традиционно α_{22} , совпадает с осью b ($\alpha_{22} = \alpha_b$), две других, α_{11} и α_{33} , располагаются в плоскости моноклинности, их ориентировка определяется углами μ_{a3} и μ_{c1} .

Количественный анализ расширения возможен с использованием коэффициентов в таблице коэффициентов термического расширения (таблица 8). Видно, что максимальное и минимальное расширение наблюдается в плоскости моноклинности ac . Ориентировка тензора в плоскости моноклинности показана на рисунке 19. Расширение максимально по оси тензора α_{11} , которая близка к оси c ($\mu_{c1} = 175^\circ$ против часовой стрелки) минерала: $\alpha_{11} = 51 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (рисунок 19, в).

Таблица 8. Коэффициенты тензора термического расширения α ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и его ориентировка μ ($^\circ$) ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в интервале 20–175 °С

t (°C)	20	175
α_{11}	51	51
α_{22}	23	23
α_{33}	12	12
μ_{a3}	13	13
μ_{c1}	175	175
α_a	12	12
α_b	23	23
α_c	46	46
α_V	82	82

Причиной резкой анизотропии могла бы быть анизомеричность кристаллического строения ивсита (явно выраженная слоистость), но она не наблюдается. Другой причиной могли бы быть сдвиги, т. е. резкая анизотропия деформации, возникшая в результате изменения угла β (угла моноклинности, не фиксированного симметрией), однако на рисунке 27, в видно, что угол моноклинности почти не меняется с температурой.

Следовательно, сдвиговая термическая деформация ивсита, которая обуславливается изменением данного угла β , исключается.

Однако известно, что выбор угла моноклинности в кристалле может быть неоднозначным и, возможно, что при выборе нового угла моноклинности он будет изменяться с температурой, вызывая сдвиговые деформации (Филатов, 1990), таким иным углом моноклинности может быть угол β' между диагоналями ячейки ac (рисунок 19). Кстати, этот угол $\beta' \approx 86^\circ$ ближе к 90° , что делает его выбор более предпочтительным. Вычисления показывают, что угол β' в интервале исследований $25\text{—}175^\circ\text{C}$ изменяется от $86,63^\circ$ до $86,17^\circ$, т. е. угол уменьшается на $-0,46^\circ$.

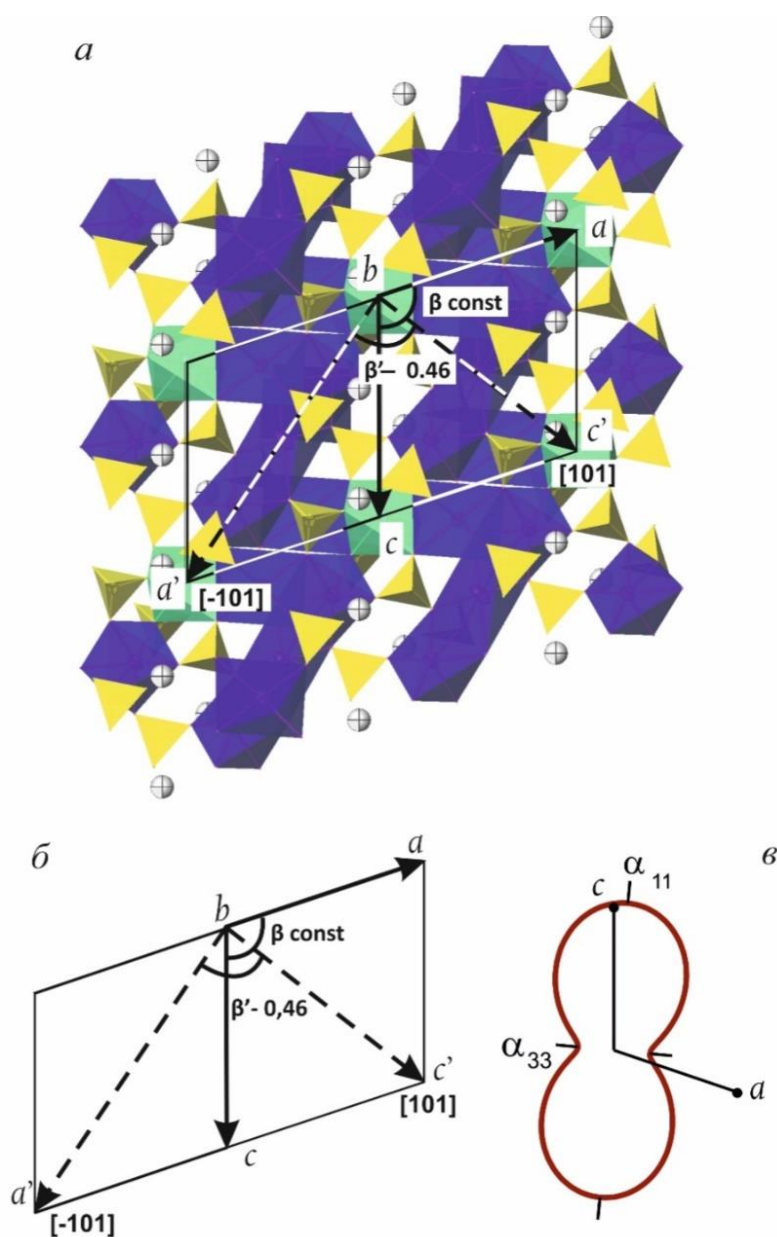


Рисунок 19. К трактовке анизотропии термического расширения ивсита:

а – кристаллическая структура;

б – выбор угла моноклинности;

в – фигура коэффициентов термического расширения в плоскости ac моноклинности

Опыт показывает (Филатов, 1990), что такое изменение угла моноклинности является существенным (при пересчете на интервал в 1000 °С оно составляет $\Delta\beta \approx 1$ °С). Такое изменение угла β ведет к резкой анизотропии деформации плоскости моноклинности. Действительно, максимальное расширение наблюдается вдоль первоначальной оси c , которая при новом угле β' является диагональю параллелограмма $a's$.

Таким образом, иной выбор угла моноклинности β позволяет объяснить резкую анизотропию термических деформаций ивсита, как следствие сдвиговых деформаций, вызванных изменением угла β' .

По-видимому, природа подобной анизотропии термических деформаций кроется в зигзагообразных цепочках полиэдров NaO_6 , зигзаг которых может изменяться с температурой.

5.2 Термическое расширение синтетического аналога ивсита по данным терморентгенографии

Высокотемпературная терморентгенография. Как говорилось во введении, чтобы исследовать термическое расширение и разложение ивсита был синтезированное соединение с такой же формулой $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. В синтетическом ивсите выявлена аналогичная зависимость параметров элементарной ячейки от температуры. Параметры элементарной ячейки синтетического образца отличаются незначительно от параметров природного и так же имеют линейную зависимость от температуры (рисунок 20). Параметры элементарной ячейки синтетического ивсита аппроксимировали полиномом 1 степени в интервале температур 25—250 °С (таблица 9).

Максимальное и минимальное расширение также наблюдаются в плоскости моноклинности ac . Расширение максимально по оси тензора α_{11} , которая практически совпадает с кристаллографической осью c : $\alpha_{11} = 56 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ (таблица 10).

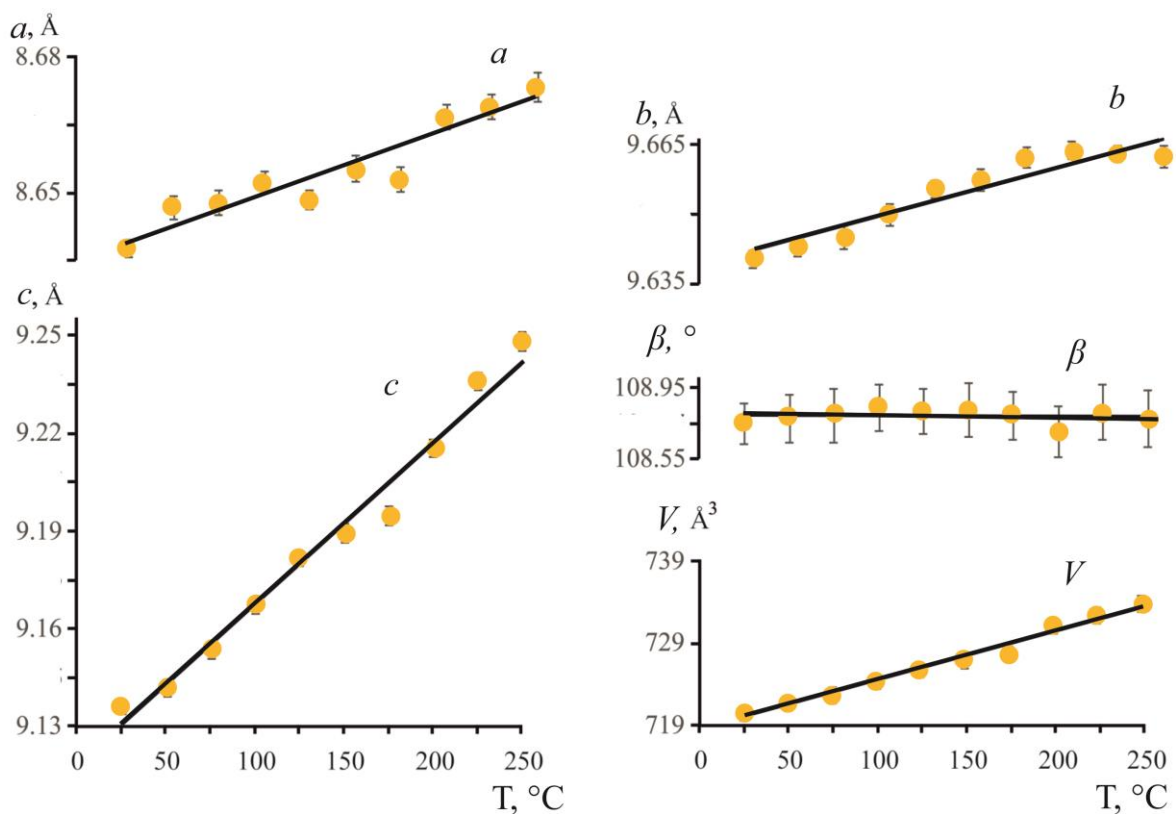


Рисунок 20. Зависимость параметров ячейки синтетического ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ от температур в интервале 25–250 °С.

Таблица 9. Аппроксимация параметров элементарной ячейки синтетического ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в интервале 25—250 °С

Параметр	Синтетический ивсит, 25–250 °С
a	$a = 8.6359(25) + 0.140(15) \cdot 10^{-3}t$
b	$b = 9.6391(18) + 0.110(11) \cdot 10^{-3}t$
c	$c = 9.1179(34) + 0.498(21) \cdot 10^{-3}t$
β	$\beta = 108.795(27) - 0.02(17) \cdot 10^{-3}t$
V	$V = 718.51(37) + 59(2) \cdot 10^{-3}t$

Таблица 10. Коэффициенты тензора термического расширения α ($\times 10^6$ °С⁻¹) и его ориентировка μ (°) ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в интервале 25–250 °С

t (°С)	20	250
α_{11}	56	55
α_{22}	12	11
α_{33}	15	15
α_a	16	16
α_b	11	11
α_c	55	54
μ_{a3}	9	9
μ_{c1}	10	10
α_V	82	82

Низкотемпературная терморентгенография. Синтетический аналог ивсита был также исследован при низких температурах в вакууме. Температурная зависимость параметров моноклинной ячейки ивсита представлена на рисунке 21. Параметры элементарной ячейки синтетического ивсита аппроксимировали полиномом 1 степени в интервале температур $-180-170$ °C (таблица 11).

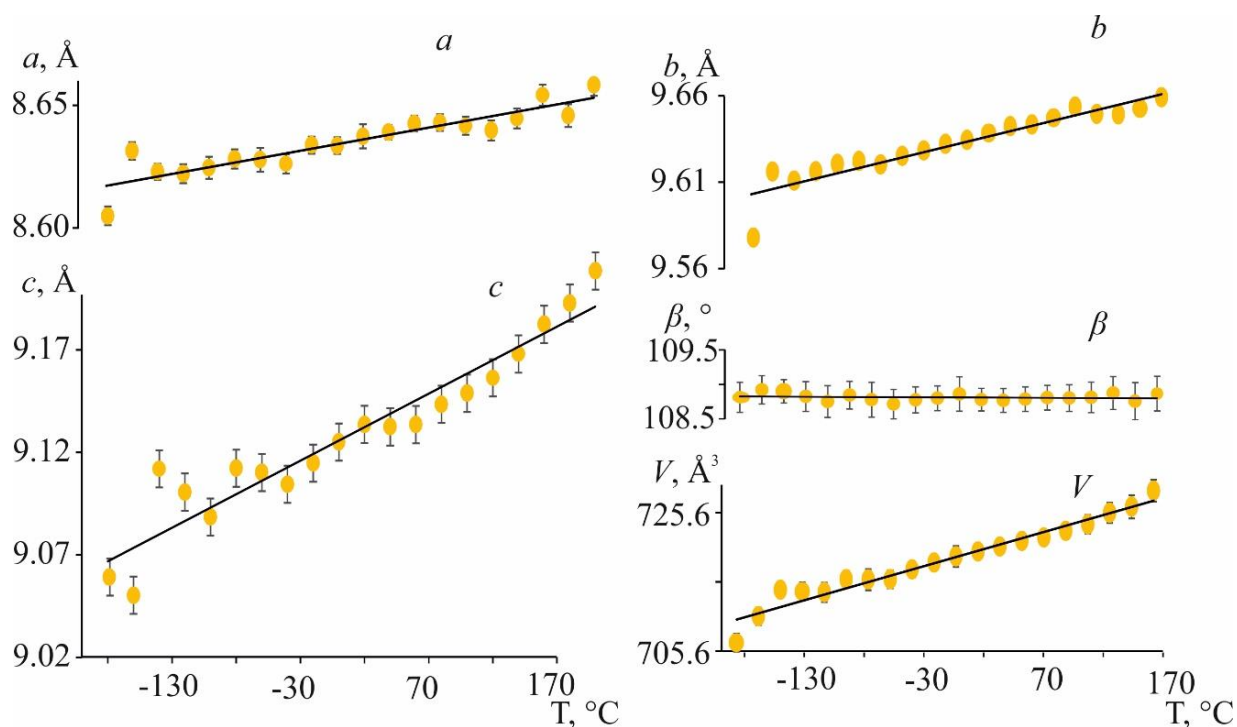


Рисунок 21. Зависимость параметров ячейки синтетического ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ от температур в интервале $-180-170$ °C.

Таблица 11. Аппроксимация параметров элементарной ячейки синтетического ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Параметр	Синтетический ивсит, $-180-170$ °C
a	$a = 8.63(50) + 0(5) \cdot 10^{-3}t$
b	$b = 9.63(56) + 0(5) \cdot 10^{-3}t$
c	$c = 9.13(53) + 0(5) \cdot 10^{-3}t$
β	$\beta = 109(6) + 0(57) \cdot 10^{-3}t$
V	$V = 718(42) + 44(382) \cdot 10^{-3}t$

С использованием полиномов аппроксимации по программе ТТТ (см. п. 3.3) определены главные значения тензора термического расширения, коэффициенты расширения вдоль кристаллографических осей и ориентировка тензора. Эти данные представлены в таблице 12. Расширение также максимально по оси тензора α_{11} , которая практически совпадает с кристаллографической осью c соединения: $\alpha_{11} \approx \alpha_c \approx 37 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (таблица 12).

Таблица 12. Коэффициенты тензора термического расширения α ($\times 10^6$ °C⁻¹) и его ориентировка μ (°) синтетического ивсита Na₃H(SO₄)₂ в интервале –180–170 °C

t (°C)	–180	170
α_{11}	37	36
α_{22}	15	15
α_{33}	10	10
μ_{a3}	10	10
μ_{c1}	9	9
α_a	11	11
α_b	15	15
α_c	36	36
α_V	62	61

Сопоставление данных термического расширения синтетического ивсита в интервале 25–250 °C (таблица 10) и в интервале –180–170 °C (таблица 12) показывает, что термическое расширение при низких температурах ($\alpha_V = 61 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹) ниже, чем при высоких ($\alpha_V = 82 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹), что обусловлено менее интенсивным тепловым движением атомов. Анизотропия термического расширения также возрастает с температурой.

5.3 Термическое расширение маттеучита NaHSO₄•H₂O и продукта его дегидратации NaHSO₄

Во время терморентгенографии маттеучита было установлено (см. п. 4.4), что при температуре 50–60 °C соединение дегидратирует, и образуется триклинный NaHSO₄.

Зависимость параметров ячеек маттеучита и NaHSO₄ от температуры представлена на рисунке 22. Двухфазная область отмечена пунктиром, в ней представлены значения параметров обеих фаз в процессе дегидратции. Аппроксимацию параметров элементарной ячейки маттеучита и продукта его дегидратации — NaHSO₄, осуществляли полиномами 1 степени, параметр c в NaHSO₄ аппроксимировали полиномом 2 степени (таблица 13), интервалы температур 25–45 °C и 60–170 °C соответственно, в этих интервалах существуют гомогенные фазы. Вычисленные по полиномам коэффициенты тензора расширения и его ориентировки – углы μ между осями тензора и кристаллографическими осями – представлены в таблице 13.

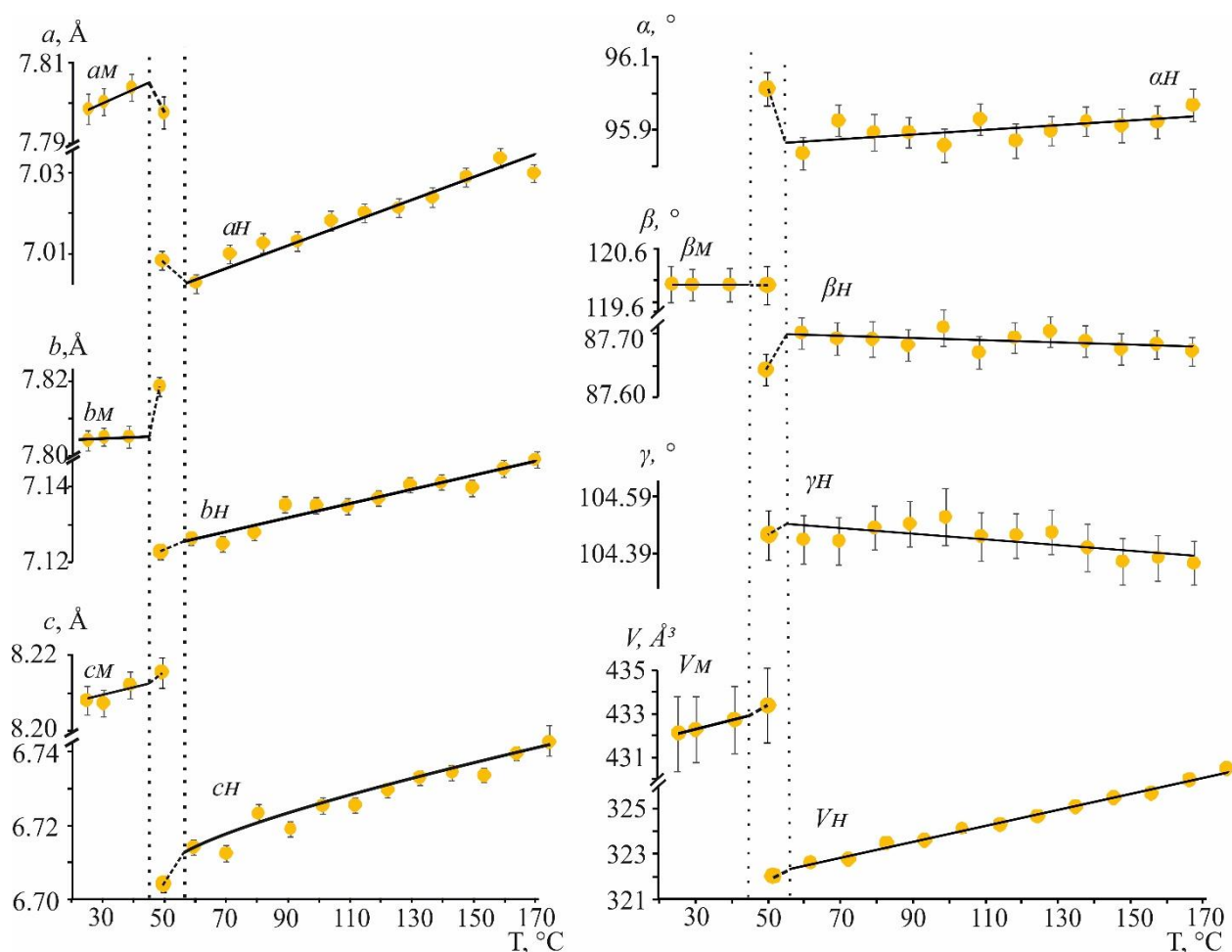


Рисунок 22. Зависимость параметров элементарной ячейки синтетического образца маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (индекс M) и NaHSO_4 (индекс H) от температур в интервале 25–170 °С. Пунктирными линиями обозначена двухфазная область.

Таблица 13. Аппроксимация параметров элементарной ячейки маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaHSO_4

параметр	Маттеучит, 25–45 °С	NaHSO_4 , 60–170 °С
a	$a = 7.7999(69) + 0.01(19) \cdot 10^{-3}t$	$a = 6.9908(24) + 0.267(30) \cdot 10^{-3}t$
b	$b = 7.7936(68) + 0.21(21) \cdot 10^{-3}t$	$b = 7.1122(13) + 0.197(16) \cdot 10^{-3}t$
c	$c = 8.1995(35) + 0.31(11) \cdot 10^{-3}t$	$c = 6.6734(90) + 0.65(21) \cdot 10^{-3}t - 2(1) \cdot 10^{-6}t^2$
α	—	$\alpha = 95.950(55) - 0.35(69) \cdot 10^{-3}t$
β	$\beta = 120.068(12) - 0.55(38) \cdot 10^{-3}t$	$\beta = 87.673(21) + 0.22(26) \cdot 10^{-3}t$
γ	—	$\gamma = 104.446(21) - 0.53(26) \cdot 10^{-3}t$
V	$V = 430.99(13) + 43(4) \cdot 10^{-3}t$	$V = 320.213(91) + 37(1) \cdot 10^{-3}t$

Количественный анализ расширения и его структурная интерпретация возможны с использованием коэффициентов тензора (таблица 14). В кристаллической решетке маттеучита расширение максимально по оси тензора $\alpha_{11} \approx 45 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ вдоль направления [101] (рисунок 23, таблица 14) — биссектрисе тупого угла моноклинности β . Вдоль этого направления были выявлены цепи из полиэдров натрия, описанные в (Grimvell, 1975).

Тензор α_{11} коррелирует с направлением этих зигзагообразных цепочек полиэдров натрия в направлении [101] (рисунок 24).

Таблица 14. Коэффициенты тензора термического расширения α ($\times 10^6$ °C⁻¹) и его ориентировки ($\mu, ^\circ$) маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaHSO_4 в интервале 25–40 °C и 60–170 °C

	Маттеучит		NaHSO ₄	
t (°C)	25	40	60	170
α_{11}	45	45	41	41
α_{22}	26	26	27	27
α_{33}	33	33	47	47
μ_{a1}	72	72	28	28
μ_{b2}	—	—	15	15
μ_{c3}	41	41	12	12
α_a	34	34	38	38
α_b	26	26	28	28
α_c	38	38	47	47
α_V	104	104	116	115

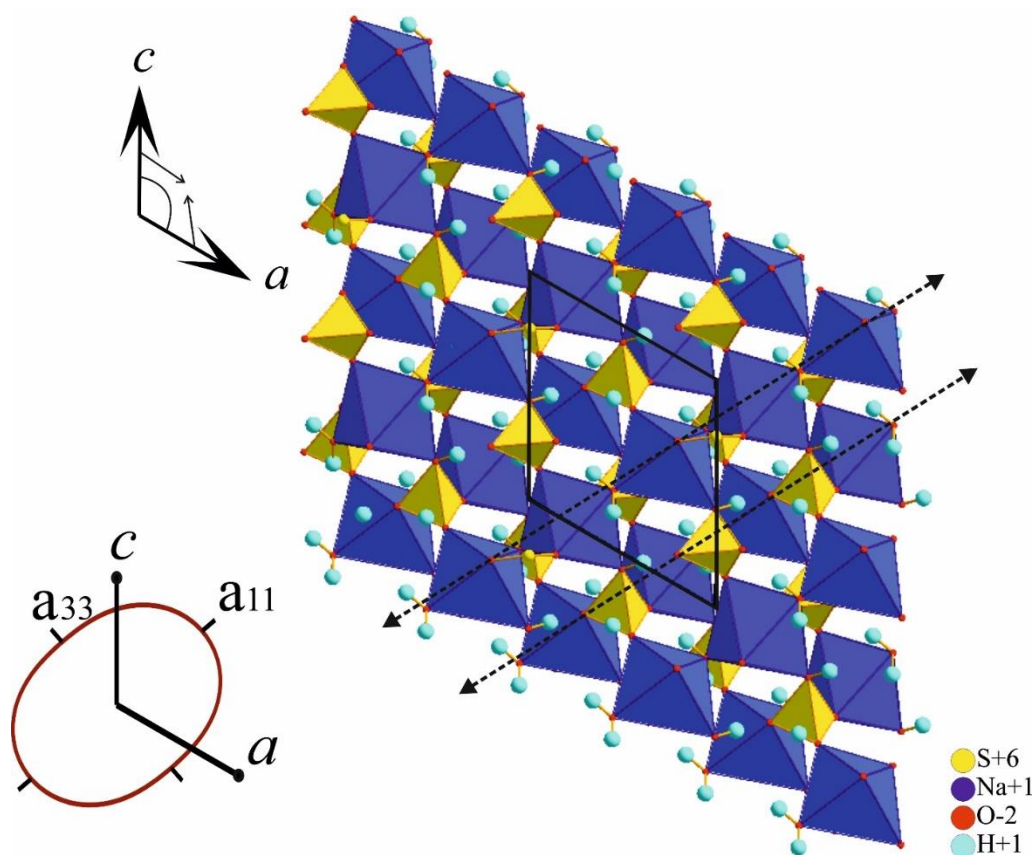


Рисунок 23. Расширение кристаллической структуры маттеучита вдоль биссектрисы угла β в плоскости ac .

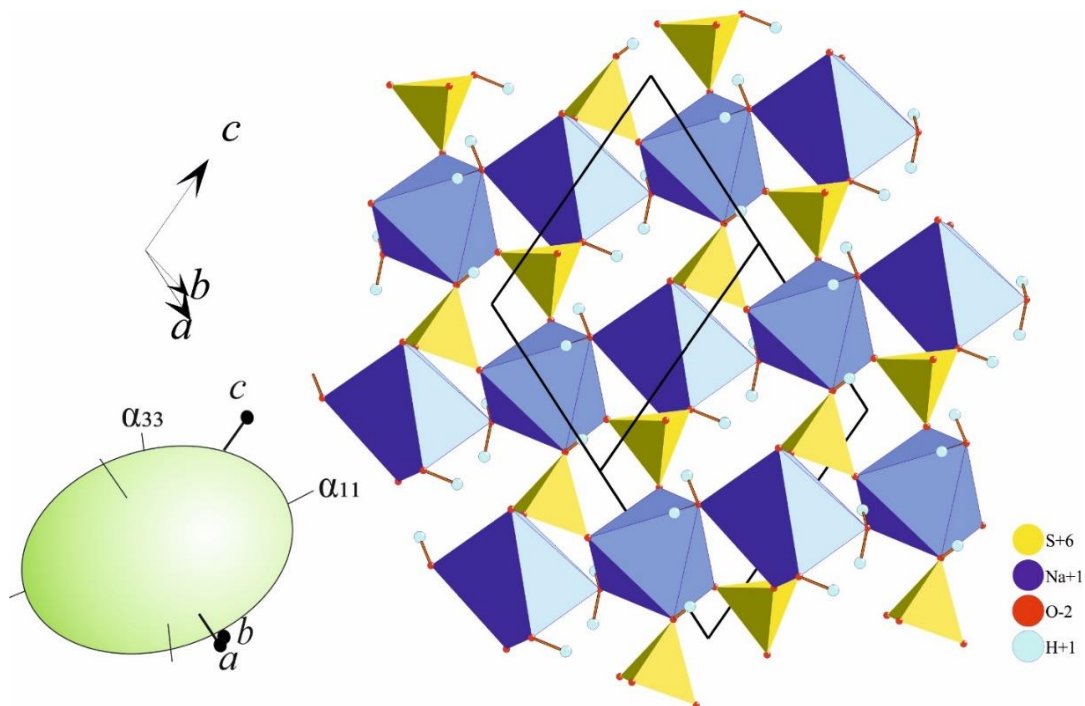


Рисунок 24. Наибольшее расширение кристаллической структуры маттеучита происходит вдоль цепочек октаэдров Na.

Структура NaHSO_4 относится к триклинной сингонии, соответственно оси тензора не совпадают с кристаллографическими осями. NaHSO_4 максимально расширяется вдоль осей тензора $\alpha_{11} = 41 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и $\alpha_{33} = 47 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, их ориентировка относительно кристаллографических осей указана в таблице 14. Можно сказать, что α_{33} близок к кристаллографической оси c , а тензор минимального расширения α_{22} ($26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), близок к кристаллографической оси a .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены пробы минералов вулканических эксгаляций с вулкана Толбачик (п–в Камчатка) ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в ассоциации с крэнкитом $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, маттеучитом $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и вантгоффитом $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$. Учитывая гетерогенность отобранной пробы, было синтезировано несколько образцов ивсита и маттеучита. На основании исследования термического поведения природных и синтезированных образцов методами рентгеновской порошковой дифракции в широком интервале температур, включая низкие температуры, ДСК и ТГ получены следующие результаты:

1. Синтез образцов ивсита и маттеучита. При синтезе из концентрированного раствора серной кислоты и сульфата натрия получается смесь двух фаз – ивсита и маттеучита. Обнаружено, что отношение образующихся фаз зависит от концентрации сульфата натрия в растворе, и чем больше сульфата натрия, тем в большем количестве образуется синтетический аналог ивсита (максимальное содержание достигает приблизительно 85 масс. %). При длительной выдержке раствора (около года) удалось вырастить большой монокристалл маттеучита.

2. Термические фазовые превращения природного и синтетического ивсита и продукта его гидратации маттеучита. Показано методами терморентгенографии, ДСК и ТГ, что с повышением температуры в образцах происходят следующие фазовые превращения:

2.1. Проба с Толбачика содержала, в основном, ивсит, крэнкит, маттеучит и вантгоффит. С повышением температуры в образце происходят следующие превращения:

- маттеучит и крэнкит дегидратируют при 75–100 °С и 150–175 °С, образуя ивсит и саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ соответственно;
- при 200–225 °С ивсит дегидратирует, формируется тенардит Na_2SO_4 , и появляются пики неизвестной фазы, усиливается интенсивность пиков вантгоффита;
- при 375–400 °С тенардит переходит в метатенардит Na_2SO_4 ;
- при 525–550 °С саранчинаит разлагается с выделением летучих компонент по данным ТГ, возможно SO_3 , наблюдаются пики тенорита CuO .

2.2. Термические фазовые превращения синтетического ивсита и продукта его гидратации маттеучита происходят в следующей последовательности: согласно данным терморентгенографии, ДСК и ТГ однофазного маттеучита (растертый монокристалл) последний дегидратирует при 50–70 °С и образуется фаза NaHSO_4 ; в интервале 175–200 °С при разложении NaHSO_4 образуется ивсит, который при 250–300 °С переходит в

безводный пиросульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и тенардит Na_2SO_4 . Оба соединения при 375–400 °С переходят в метатенардит.

3. Исследование термического расширения ивсита и сопутствующих фаз.

Характер расширения природного и синтетического ивсита одинаков: минерал наиболее резко расширяется в плоскости моноклинности ac , максимально структура расширяется вдоль оси тензора α_{11} , почти совпадающей с кристаллографической осью c , минимальное расширение происходит вблизи оси a . Предположительно, это связано с распрямлением зигзагообразных цепочек полиэдров NaO_6 . Характерно, что термическое расширение ивсита при низких температурах ($\alpha_V = 61 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ниже, чем при высоких ($\alpha_V = 82 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), что обусловлено менее интенсивным тепловым движением атомов при низких температурах.

4. Термическое расширение маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ менее анизотропно: структура максимально расширяется в плоскости моноклинности ac вдоль направления $[101]$; максимальное термическое расширение α_{11} коррелирует с направлением зигзагообразных цепочек полиэдров натрия вдоль биссектрисы тупого угла β . Структура маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит из зигзагообразных цепочек октаэдров натрия, объединенных сульфатными тетраэдрами.

5. Объемное расширение ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($\alpha_V = 82 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 20–175 °С), маттеучита $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha_V = 104 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 20–40 °С) и NaHSO_4 ($\alpha_V = 115 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 60–170 °С), имеет сопоставимые величины, среднее расширение составляет $100 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникин Л. П. Акцессорные минералы и новая находка алмазов в базальтах вулкана Плоский Толбачик, Камчатка // Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск–Камчатский. ИВиС ДВО РАН, 2015. С. 214–220.
2. Белоусов А.Б., Белоусова М.Г. Вулкан Толбачик: гавайские извержения на Камчатке // Природа. 2013. №10. С. 59–67.
3. Белоусов А.Б., Белоусова М.Г. Горячие лавовые пещеры вулкана Толбачик и их необычные минеральные образования // Вестник ДВО РАН. 2014. № 5. С.148–150.
4. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Ч. II. 2013.
5. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгаляций особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // Записки всероссийского минералогического общества, 1993. № 122(4). С. 68–76.
6. Вергасова Л.П., Кривовичев С.В., Бритвин С.Н, Филатов С.К., Бёрнс Р.К., Ананьев В.В. Аллохалькоселит $\text{Cu}^+ \text{Cu}_2^{+5}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ – новый минерал вулканических эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка 1975–1976 гг.) // Записки всероссийского минералогического общества, 2005. №.134(3). С. 70–74.
7. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Постэруптивная деятельность первого конуса БТТИ и современное вулканогенное формирование бокситов // Вулканология и сейсмология, 2007. № 2. С. 55–77.
8. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новые минералы в продуктах фумарльной деятельности Большого Трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология, 2012. №5. С. 3–12.
9. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно–эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология, 2016, №2, С. 3–17.
10. Галимов Э.М., Карпов Г.А., Севастьянов В.С., Шилобреева С.Н., Максимов А.П. Алмазы в продуктах извержения вулкана Толбачик (камчатка, 2012–2013 гг.) И механизм их образования // Геохимия. 2016. № 10. С. 868–872.
11. Гордеев Е.И, Карпов Г.А., Аникин Л.П., Кривовичев С.В., Филатов С.К., Антонов А.А., Овсянников А.А. Алмазы в лавах трещинного Толбачинского извержения на Камчатке // Доклады академии наук. Геохимия, 2014. № 454 (2). С.204–206.

12. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Издательство СПбГУ, 2001, 440 с.
13. Фетодотов С.А., Флеров Г.Б., Чириков А.М. Большое трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг. Камчатка). М.: Наука, 1984, 636 с.
14. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия Л.: Недра, 1990, С. 288.
15. Филатов С.К., Карпов Г.А., Шаблинский А.П., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Антонов А.В. Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – новый минерал вулканических эксгаляций из fumarol Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН // Доклады академии наук, 2016. Т. 468. №6. С. 690–694.
16. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. Методическая разработка. М., МГУ, Факультет наук о материалах, 2011, 72 с.
17. Moskvich Yu.N., Polyakov A.M., Sukhovskiy A.A. The NMR study of ionic motions and conductivity mechanisms in protonic conductors MHSeO_4 and $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ // *Ferroelectrics*, 1988. №1. P. 197–200.
18. Carobbi, G., Cipriani, C. Ralstonite e bisolfato sodico (matteuccite) fra i prodotti delle fumarole vesuviane // *Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, Serie VIII*, 12, P. 23–29.
19. Faust O., Esselman P. Das System Schwefelsäure–Natriumsulfat–Wasser // *Zeitschrift Anorganische Chemie*, 1926. № 157. P. 290–298.
20. Friese K., Aroyo M.I, Schwalowsky L., Adiwidjaja G., Bismayer U. The Disordered High–Temperature Structure of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and Its Relationship to the Room–Temperature Phase // *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. № 165. P. 136–147.
21. Fukami T., Chen R.H. Structural phase transition and crystal structure of $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ in the low temperature phase // *Ferroelectrics*, 1998. №211 P. 67–77.
22. Grimvall.S. The Crystal Structure of $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Chemical Scandinavica*, 1971. vol 25. P. 3213–3219.
23. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion–Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // *Chemical Reviews*, 2013. № 113(8). P. 6459–6535.
24. Pringle G.E., Broadbent T.A. X–Ray Structure Analysis of sodium Hydrogen Sulphate Monohydrate // *Acta Crystallographica*. 1965. №19. С.426–432.

25. Swain D., Guru N. Analysis of Phase Transition Pathways in $X_3H(SO_4)_2$ (X)Rb, NH₄,K,Na): Variable Temperature Single-Crystal X-ray Diffraction Studies // Inorganic Chemistry 2007. V. 46. № 11. P. 4411–4421.

26. <http://www.earthobservatory.nasa.gov>

27. <http://www.mindat.org>.

28. <http://webmineral.ru>