

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ НАУКИ О ЗЕМЛИ

Кафедра кристаллографии

Чэнь Жуйци

Синтез, свойства и кристаллохимические особенности некоторых аналогов безводных сульфатных минералов

Выпускная квалификационная работа бакалавра

Допущена к защите.

Зав. кафедрой:

(профессор, доктор геолого-минералогических наук)

Кривовичев С. В.

Научный руководитель:

(Профессор, доктор геолого-минералогических наук)

Сийдра О. И.

Рецензент:

(Институт элементоорганических соединений РАН,

кандидат химических наук)

Голованов Д. В.

Санкт-Петербург

2019

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY
INSTITUTE OF EARTH SCIENCES

Department of crystallography

Ruiqi Chen

Synthesis, properties and crystal-chemical features of some analogues of anhydrous sulfate minerals

Graduation Thesis, Bachelor's Thesis

Admitted for defense.

Head of the chair:

(Professor, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences)

Sergey V. Krivovichev

Scientific supervisor:

(Professor, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences)

Oleg I. Siidra

Reviewer:

(Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,

Candidate of Chemical Sciences)

Denis V. Golovanov

Saint-Petersburg

2019

Содержание:

Глава 1. Введение

Глава 2. Литературный обзор

2.1 Минералы с сульфатными анионами в фумаролах шлаковых конусов вулкана Толбачик

2.2 Сульфатные минералы как прототипы перспективных материалов

2.3 Ительменит $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ – кристаллическая структура и свойства

2.4 Белоусовит $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ – кристаллическая структура и свойства

Глава 3. Методы исследования

3.1 Синтез новых синтетических сульфатов аналогов минералов. Методы синтеза.

3.2 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

3.3 Монокристалльный рентгеноструктурный анализ

3.4 Высокотемпературная порошковая рентгеновская дифрактометрия

3.5 Термоанализ

Глава 4. Результаты

4.1 Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$

4.2 Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{CuZn}_2(\text{SO}_4)_4$

4.3 Кристаллическая структура $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$

4.4 Кристаллическая структура $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$

4.5 Термоанализ и высокотемпературная рентгенография $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$

4.6 Термоанализ и высокотемпературная рентгенография $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$

Глава 5. Выводы, заключение.

Список использованной литературы

Приложение

Глава 1. Введение

В настоящее время уделяется значительное внимание поиску новых минералов с сульфатными анионами, о чем свидетельствует большое количество публикаций в отечественных научных журналах и в зарубежных.

Большинство безводных сульфатных минералов образуется в результате высокотемпературных экзогенных процессов в активных фумаролах вулканов. Также особый интерес для изучения представляют сульфатные минералы именно потому, что некоторые из них были обнаружены на поверхности Марса. При этом многие из них являются гидратированными, что может свидетельствовать о существовании воды на поверхности Марса в прошлом. Если изучение минералов с поверхности Земли представляется возможным, то с поверхности Марса нет. Более того, изучение минералов с поверхности Земли затрудняется их крайней нестабильностью при стандартных условиях: некоторые из них гидратируются в течение всего лишь нескольких часов. Поэтому представляется важной работа над созданием синтетических аналогов минералов, как с точки зрения получения материалов для дальнейшего изучения, так и с точки зрения моделирования процессов минералообразования.

Материалы с сульфатными анионами широко используются в современной индустрии. Яркий пример представляет собой использование сульфатов щелочных металлов в качестве добавок в электролитах для аккумуляторов. Новый материал $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет примечательную электрохимическую активность — он показывает высокий потенциал между окислительно-восстановительной парой Li^+/Li^0 . Следует отметить, что данный материал кристаллизуется в структурном типе NaSICON или anti-NaSICON (т. е. его кристаллическая структура относится к группе натриевых суперионных проводников. Другой соединение - $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в структурном типа аллюодита, он обладает также высоким потенциалом Na^+/Na^0 — 3.8 V [Lander et al., 2017]. С учетом этого, мы приступили к изучению и поиску новых структур на основе сульфатов,

применение которых возможно для батарей. Более того, сульфаты, как известно, являются хорошими люминофорами. Было показано [Gedam et al., 2006], что в кристаллической решётке соединения KZnSO_4Cl , ионы Mn^{2+} и Dy^{3+} обладают люминесцентным характером при наличии иона Ce^{3+} , который является сенсibilизатором. Таким образом, Dy^{3+} эмиссия и Mn^{2+} эмиссия в люминофоре KZnSO_4Cl может быть полезны для термолюминесцентной дозиметрии и ламповой промышленности соответственно.

Особенности кристаллических структур сульфатов являются причиной некоторых полезных свойств для применения. Поэтому важно изучение кристаллической структуры природных минералов и их синтетических аналогов. Материалы с сульфатными анионами широко используются в современной промышленности. В моей работе были исследованы новые соединения безводные сульфаты аналоги минералов — ительменита и белоусовита.

Целью данной работы является получение синтетических аналогов ительменита, а также аналог белоусовита, и описание кристаллических структур полученных фаз.

В данной работе предполагается решение следующих основных задач:

- Синтез методом роста из расплава $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$, $\text{Na}_2\text{CuZn}_2(\text{SO}_4)_4$;
- Синтез методом газового транспорта $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$, $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$
- Рентгеноструктурный эксперимент (монокристалльный и порошковый);
- Термоанализ (ТГА и ДТА) и рентгенодифракционный анализ
- Установление кристаллических структур;
- Описание кристаллохимических особенностей, сравнительный анализ синтетических аналогов с минералом.

Для изучения состава и свойств синтетических аналогов минералов использованы различные методы: монокристалльный рентгеноструктурный ана-

лиз, порошковая рентгенография, ТГА анализ, ДТА анализ. Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" и в лаборатории химии твердого тела университета Лилля, Франция (Unité de Catalyse et Chimie du Solide - UMR 8181 – UCCS).

Глава 2. Литературный обзор

2.1 Минералы с сульфатными анионами в фумаролах шлаковых конусов вулкана Толбачик

Большинство сульфатных минералов образуется в результате высокотемпературных экзогенных процессов в активных фумаролах вулканов. Так, например, шлаковые конуса вулкана Толбачик известны исключительным разнообразием различных сульфатных минералов. Все сульфатные минералы, найденные на фумаролах вулкана Толбачик, можно разделить на 3 основные группы: 1) сульфатные минералы с дополнительными атомами О, например, долерофанит $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$; 2) сульфатные минералы без дополнительных атомов О, например, саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$; 3) водные сульфатные минералы, например, каинит $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Изучение сульфатных минералов затрудняется их крайней нестабильностью при стандартных условиях: некоторые из них гидратируются в течение всего лишь нескольких часов. Поэтому представляется важной работа над созданием синтетических аналогов минералов, как с точки зрения получения материалов для дальнейшего изучения, так и с точки зрения моделирования процессов минералообразования.

2.2 Сульфатные минералы как прототипы перспективных материалов

Сульфаты широко исследуются для электрохимических приложений при производстве аккумуляторов и батарей. Применение добавок в электролите не меняет промышленный процесс производства батареи, не требует высокую себестоимость, причем электролитные добавки эффективно оказывают влияние на электрохимические свойства. Неорганические соединения, которые применяются в качестве электролитной добавки, в основном содержат щелочные металлы или соли щелочноземельного металла и другие неорганические ионы или неорганические соли. Щелочные металлы и соли щелочноземельных металлов включают в себя Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и соответствующие сульфаты. При добавлении этих катионов можно способствовать восстановлению емкости аккумулятора. Уже есть доказанные

исследования: ёмкость батареи увеличивается при добавлении в электролит Na_2SO_4 с концентрацией 0.7 моль/л; Срок службы продлится, если в электролит добавить Na_2SO_4 и MgSO_4 [Liang, 2006]. Кроме этого, щелочные металлы и соли щелочноземельных металлов ещё могут улучшить способность батареи на принятие заряда.

Открытие материала LiFeSO_4F с интересной электрохимической активностью стало стимулом для дальнейшего изучения новых каркасов $[\text{FeSO}_4\text{F}]^-$, которые применяются в батареях. Это новый материал является изоморфом триплита. Он обладает высоким потенциалом окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Можно отметить, что гало-сульфат LiFeSO_4F по химическому составу имеет схожесть с белоусовитом KZnSO_4Cl . Другим примером представляется новый материал $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, который кристаллизуется в структурном типе NaSICON или anti-NaSICON (т. е. его кристаллическая структура относится к группе натриевого Суперионного проводника). Он показывает высокий потенциал между окислительно-восстановительной парой Li^+/Li^0 . Другой соединение $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в структуре типа Аллюодита, он обладает также высоким потенциалом Na^+/Na^0 — 3.8 V [Lander et al., 2017]. С учетом этого, мы приступили к поиску структур на основе сульфатов, которые могут включать щелочные катионы.

Сульфаты, как известно, ещё являются хорошими люминесцентными материалами. Здесь необходимо давать понятие о люминофорах—это вещества, способные преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение. В большинстве случаев, свечение неорганических люминофоров обусловлено присутствием в его кристаллической решётке посторонних катионов, т.е. активаторов. Люминофоры с сульфатными анионами, перспективно применяются в термолюминесцентной дозиметрии, на фотопленках и тонкопленочных электролюминесцентных дисплеях и т.д. Например, $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ является эффективным люминофором, который

используется в термолюминесцентной дозиметрии для ионизирующего излучения.

Было показано [Gedam et al., 2006], что в кристаллической решётке соединения KZnSO_4Cl , ионы Mn^{2+} и Dy^{3+} обладают люминесцентным характером при наличии иона Ce^{3+} , который является сенсбилизатором. Люминофор $\text{KZnSO}_4\text{Cl}:\text{Ce},\text{Dy}$ стал перспективным новым материалом для термолюминесцентной дозиметрии. Причем, обладая октаэдрической координацией в кристаллической решётках KZnSO_4Cl , ион Mn^{2+} возникает оранжевую эмиссию (длина волны излучения составляет 557 нм, которая находится в оранжево-красном диапазоне спектра видимого света). Таким образом, $\text{KZnSO}_4\text{Cl}:\text{Ce},\text{Mn}$ можно использовать в качестве красного люминофора для ламповой промышленности. Поэтому, изучение кристаллической структуры KZnSO_4Cl и его аналога является важным.

2.3. Ительменит $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ – кристаллическая структура и свойства

Минерал ительменит $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ впервые был обнаружен в Саранчинаитовой fumarole конуса Набоко (N 55°46'06", E 160°18'59", высота 1650 м) вулкана Толбачик, полуостров Камчатка, Россия. Минерал был назван в честь этнической группы — ительменов, которые живут на полуострове. Ительменит встречается в виде зерен неправильной формы, а также микрокристаллических масс. Ительменит встречается в ассоциации с ангидритом, саранчинаитом, гермаянитом, эвхлорином, тенардитом и гематитом.

Температура газов в месте отбора образцов ительменита достигает 620°, и практически в два раза превышает температуру fumarol Второго шлакового конуса Большого Трещинного Толбачинского Извержения. Ительменит может отложиться непосредственно из газовой фазы в виде вулканической сублимаций. Кроме того, ительменит также может формироваться в результате взаимодействия между газом и базальтовым шлаком. Однако, в 2016 г температура газов в fumarole, где был найден

ительменит, упала до ~ 180 °С, в результате чего, богатая Си-сульфатная минерализация прекратилась.

Ительменит не является стабильным на воздухе – он гидратируется медленно. Ительменит растворяется в воде при комнатной температуре, поэтому все извлеченные образцы необходимо хранить изолированно, чтобы избежать контакта с атмосферой. Зерна неправильной формы и микрокристаллические массы ительменита часто ассоциируют с ангидритом, и с ним образуют сростки. Кристаллы ительменита хрупкие, отсутствует спайность, излом неровный; у него есть белые штрихи и стеклянный блеск. Твёрдость и плотность невозможно измерить из-за отсутствия достаточного количества материала, а предполагаемая твердость по шкале Мооса — 2-3. Рассчитанная плотность для эмпирической формулы была получена с помощью микронзондового анализа — 3.10 g/cm^3 . Ительменит светло-серовато-голубого цвета.

Монокристаллы ительменита были закреплены на тонких стеклянных волосках для рентгеноструктурного анализа. Все исследования были проведены на монокристалльном дифрактометре фирмы Bruker APEX II DUO с микрофокусной рентгеновской трубкой, с излучением $\text{MoK}\alpha$ при 50 кВ, 40 мА.

По данным рентгеноструктурного анализа ительменит кристаллизуется в ромбической сингонии, $Pbca$, $a = 9.568(2) \text{ \AA}$, $b = 8.790(2) \text{ \AA}$, $c = 28.715(8) \text{ \AA}$, $V = 2415.0(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки по порошковым данным следующие: ромбическая сингония, пространственная группа $Pbca$, $a = 9.575(5) \text{ \AA}$, $b = 8.786(4) \text{ \AA}$, $c = 28.78(1) \text{ \AA}$, $V = 2416.0(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Эмпирическая формула, рассчитанная на $O = 32 \text{ apfu}$, составляет $(\text{Na}_{3.93}\text{K}_{0.05})_{\Sigma 3.98}\text{Mg}_{3.12}(\text{Cu}_{2.19}\text{Zn}_{0.78})_{\Sigma 2.97}\text{S}_{7.97}\text{O}_{32}$. А упрощенная формула - $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ была получена с учетом структурных данных.

$[\text{A}^{2+}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$ сульфатный каркас в ительмените уникальный и новый. Ительменит является вторым сульфатным минералом с Mg и Cu после

дравертита $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$ [Pekov et al., 2017]. Ительменит образуется при высокой температуре (~ 600 °C), это значительно выше температуры образования дравертита (~ 350 °C) в арсенатной фумароле второго конуса БТТИ.

В кристаллической структуре ительменита есть 4 позиции серы. Сера координируется атомами кислорода с образованием тетраэдров SO_4 , расстояние S-O приблизительно 1.47 Å (1.445(3)-1.501(3) Å). В кристаллической структуре есть две симметрично-независимые позиции Na, которые имеют различное координационное окружение (рис. 1). Атом Na1 образует десять связей Na-O меньше 3.5 Å (2.385(3)-3.155(4) Å), вследствие чего образуется многогранник NaO_{10} со средним расстоянием $\langle \text{Na1-O} \rangle = 2.742$ Å. В то время как Na2 образует всего 8 связей Na-O, где средняя длина связи $\langle \text{Na2-O} \rangle = 2.561$ Å. Позиция Na1 частично замещена K^+ в соответствии с данными микронзондового анализа.

Три M-позиции в структуре ительменита характерны замещением различными катионами. M1 и M2 позиция образуют искажённые тетрагональные пирамиды MO_5 , тогда как M3 довольно симметрично координируется шестью атомами кислорода, образуя октаэдр MO_6 . Поскольку нельзя различать атомов Cu и Zn, Cu и Zn рассматриваются как одна группа с одним коэффициентом рассеяния для уточнения заселенности позиции M1 и M2. Атомы Cu и Zn были суммированы. Заселенность позиции атома M3 была оптимизирована с использованием коэффициентов рассеяния Mg и Zn. Как для катионов Cu^{2+} , так и для Mg^{2+} , довольно характерно координация искажённо-тетрагональных пирамид. Сульфатные тетраэдры упаковываются в слои, расположенные перпендикулярно оси *a* (рис 2). На рисунке 3 показана проекция структуры ительменита вдоль оси *b*. Структурная топология ительменита довольно проста. Каждый полиэдр MO_5 или MO_6 разделяет все общие вершины с сульфатными тетраэдрами, образуя таким образом гетерополиэдрический каркас с пустотами, заполненными катионами Na^+ . Этот каркас можно разделить на слои A и B, указанные на рисунке 3. Слои A образуются полиэдрами

M2O₅ и тетраэдрами сульфата, а слои В — октаэдров M3O₆ и сульфатных тетраэдров. Цепи, состоящие из полиэдров M1O₅, находятся в каналах между слоями А В.

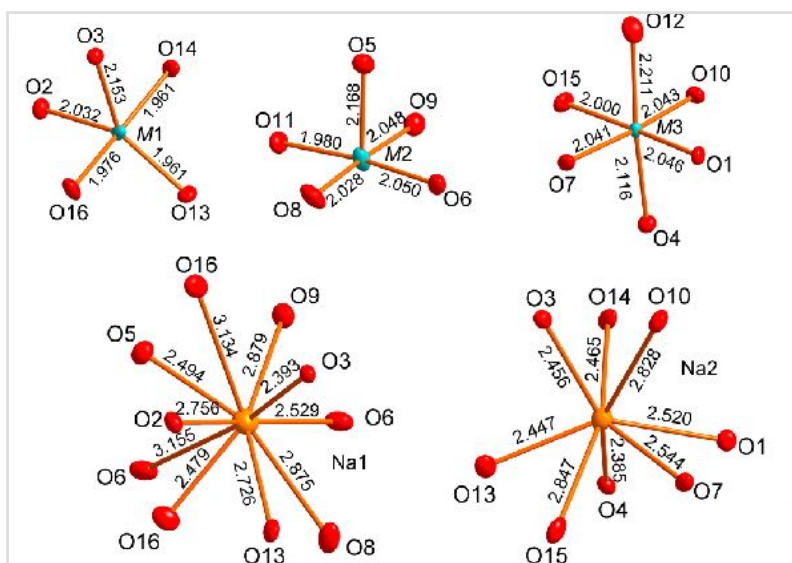


Рисунок 1. Координация атомов в ительмените [Nazarchuk et. al. 2018]

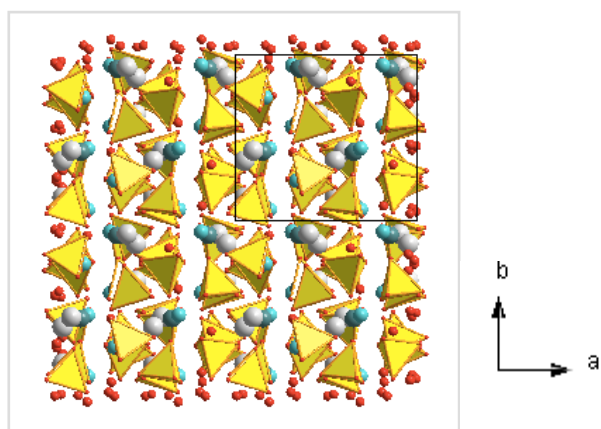


Рисунок 2. Слой сульфатных тетраэдров

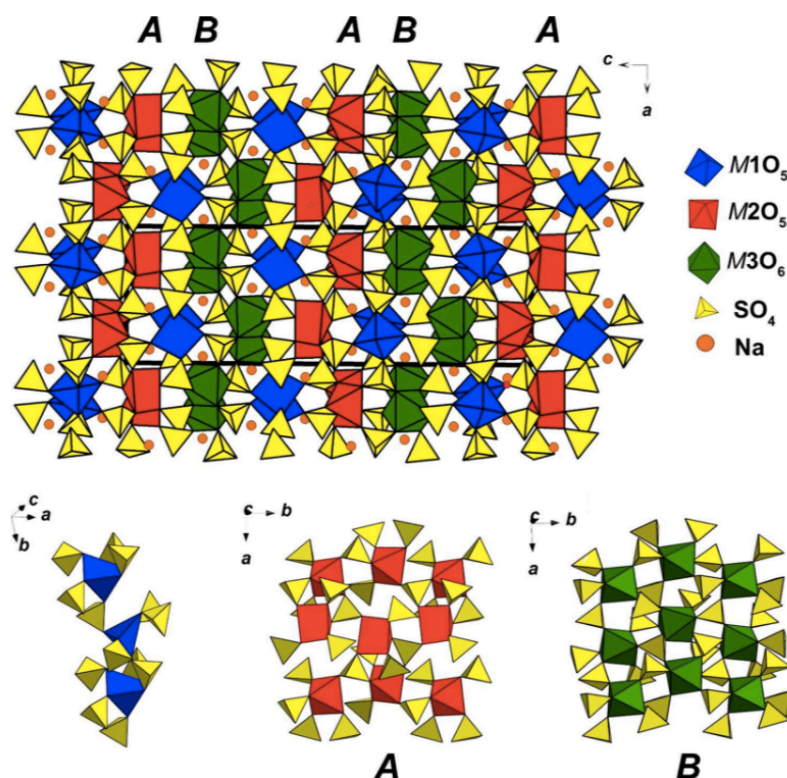


Рисунок 3. Гетерополиэдрический каркас и слои в структуре ительменита [Nazarchuk et. al. 2018]

2.4. Белоусовит $KZn(SO_4)Cl$ – кристаллическая структура и свойства

Белоусовит был обнаружен в июле 2015 года в Ядовитой фумароле Второго конуса скоры, Северном прорыве (Северный прорыв) Извержении Великой Трещины, Толбачинском вулкане, Камчатка. Как ительменит, белоусовит тоже является фумарольным минералом, формируется в виде вулканической сублимаций путем отложением непосредственно из газовой фазы. Температура газа в месте отбора составляла ~ 250 °C — значительно меньше, чем в фумароле конуса Набоко. Встречаются в ассоциации камчаткит, лангбейнит, эвхлорин, англезит и цинкит, лангбейнит часто с белоусовитом образует тесные взаимные прорастания.

Белоусовит встречается в виде зёрен неправильной формы, микрокристаллических масс размером до 0.1 см. Белоусовит бесцветный, прозрачный в отдельных зернах, и его блеск стеклянный. Белоусовит хрупкий, есть совершенная спайность по (100) и неровный разлом.

Белоусовит оптически двухосный (+), параметры элементарной ячейки $a = 1,532$ (2), $b = 1,544$ (2) и $c = 1,570$ (2) (589 нм) при $2V$ (рассч.) = $69,4^\circ$. Индекс совместимости Гладстона-Дейла, $1 - (K_p / K_c) = 0,020$.

Химический состав белоусовита был определен: К, Zn, O и Cl являются основными элементами, и небольшое количество Rb также встречается в минерале. Этот химический состав делает белоусовит очень уникальным, потому что это первое сульфатное соединение и минерал, содержащий К, Zn и Cl в одном минерале. Эмпирическая формула была высчитана $K_{0.97}Rb_{0.01}Zn_{1.00}S_{1.01}O_{4.03}Cl_{0.97}$ на основе $O + Cl = 5$. Идеальной формулой является $KZn(SO_4)Cl$.

Есть одна позиция K^+ , одна позиция Zn^{2+} и одна позиция S^{6+} в структуре белоусовита. Цинк вместе с 3 кислородами и 1 хлором образует интересный тетраэдр смешаннолигандной координации (ZnO_3Cl). Каждый сульфатный тетраэдр соединяет с 3 тетраэдрами (ZnO_3Cl) через 3 вершины, и наоборот также. Таким образом два типа тетраэдра вместе составляют слоя, перпендикулярные оси a . Топография этих слоев тетраэдров сходна слоям $(Si_4O_{10})^{4-}$ в силикате, две структуры отличаются друг от друга в ориентации четвертой вершины тетраэдров (три вершины сидят на слое, четвертая — «наверху» или «внизу» слоя). Длина связи $Zn - Cl = 2,1947$ (5) Å, значительно длиннее, чем связи $Zn - O$ (1.9502 (17) – 1.9871 (17) Å). Длина связи $S - O$ колеблется в диапазоне 1.4411 (17) - 1.4905 (18) Å. Между слоями тетраэдров находятся катионы калий, каждый формирует пять связей $K - O$ с длинами связей 2.747 (2) – 2.9647 (17) Å и три связи $K - Cl$ с длинами 3.2329 (8) - 3.3053 (8).

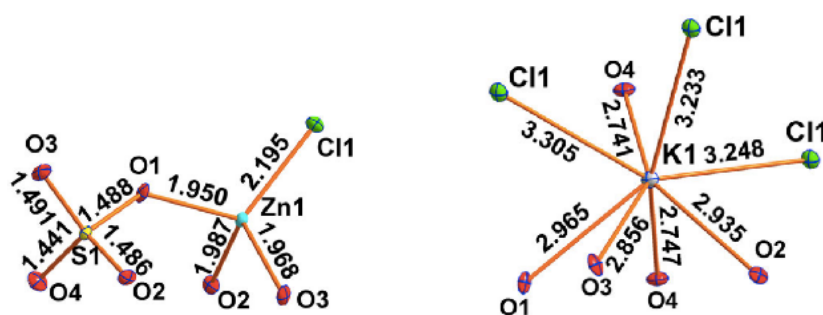


Рисунок 4. Координация атомов в белоусовите [Siidra et. al 2018]

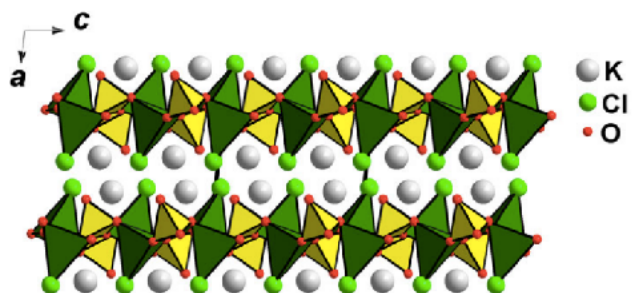


Рисунок 5. Два типа тетраэдров — (SO₄) и (ZnO₃Cl) вместе составляют слои, которые перпендикулярны оси *a* [Siidra et. al 2018].

Глава 3. Методы исследования

3.1. Синтез новых синтетических сульфатов аналогов минералов. Методы синтеза

3.1.1 Синтез методом газового транспорта

В данной работе в качестве объектов химического газового транспорта рассматриваются сульфатные безводное соединения (прямой аналог и бром-содержащий аналог), отвечающие исследуемым минералам--белоусовиту. В ходе задачи выполняют следующие этапы:

- Подготовка смеси: Смешивание измельченных подобранных материалов в стехиометрических соотношениях (в данной работе синтезировали аналоги белоусовита — $ZnSO_4:KCl=1:1$; $ZnSO_4:KBr=1:1$).
- Заполнение кварцевых трубок смесями : Для каждого синтезируют 0.4 г вещества.
- Проведение эксперимента по росту кристаллов из пара: Синтез проводят при температуре $650^{\circ}C$ в течение суток, нагрев до температуры синтеза ведут по линейному режиму в течение 10 часов. Синтез сначала охлаждается до $410^{\circ}C$ за 10 часов, потом охлаждается до комнатной температуры в выключенной печи.

При химическом транспорте в горячей зоне происходит реакция исходных веществ, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов. Газообразные продукты реакции переносятся в противоположный конец трубки (холодную зону).

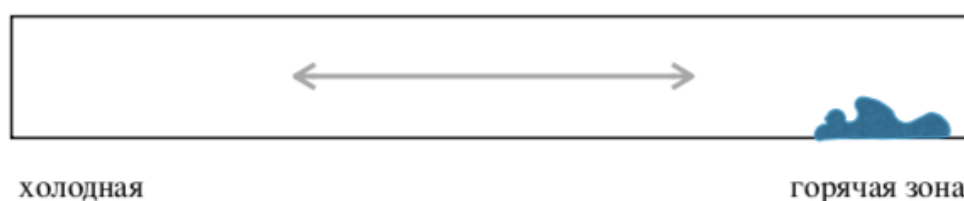


Рисунок 6. Схема газового транспорта

3.1.2 Синтез методом роста из расплава

Синтетические аналоги ительменита были получены в результате синтеза методом роста из расплава из смеси безводных реактивов: CuSO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 и ZnSO_4 в стехиометрическом соотношении. Смесь реактивов была измельчена в агатовой ступке, а затем помещена в платиновый тигель.

В ходе синтеза выполняют следующие этапы:

- Подбор химических реактивов, расчет и подбор стехиометрических соотношений для успешного синтеза.

Формула соединения	$\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$		$\text{Na}_2\text{CuZn}_2(\text{SO}_4)_4$	
Подобранные соотношения реактивов	Na_2SO_4	× 1	Na_2SO_4	× 1
	CuSO_4	× 1	CuSO_4	× 1
	MgSO_4	× 2	ZnSO_4	× 2

Таблица 1. Стехиометрические соотношения реактивов для синтеза аналогов ительменита

- Подготовка смеси: Смешивание измельченных подобранных материалов в стехиометрических соотношениях.
- Синтез методом роста из расплава в графитовой бумаге (когда температура синтеза до $550\text{ }^\circ\text{C}$) или в платиновом тигле.

Полученные соединения были изучены с помощью рентгенофазового анализа. В работе был выполнен сравнительный анализ положения и интенсивности пиков полученных синтетических фаз и минерала ительменита.

3.2. Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов проводится методом порошка на дифрактометре и с использованием монокристалльной рентгенографии. Сканированные изображения обрабатывают с помощью специальной

компьютерной программы. Фазовый анализ проводят путем сравнения полученной рентгенограммы с имеющимися в базе данных.

Рентгеновская дифракция—Рассеяние рентгеновского излучения. Когда рентгеновские лучи как волны прошёл через препятствий (кристаллы, молекулы, жидкости, газы), начальный пучок лучей возникают вторичные отклоненные пучки той же длины волны.

Как написала В. В. Ключковская: «Чтобы наблюдать дифракцию волн любой природы, длина волн должна соизмерима с расстоянием между рассеивающими центрами. В частности, рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов. Любой атом обладает электронными облаками , которые позволяют определить положения атомов при помощи рентгеновской дифракции:

В основе образования любых дифракционных картин лежит усиление когерентного рассеянного излучения по одним направлением и ослабление - по другим. В получаемой дифрактограмме (с экспериментальной точки зрения—зависимости интенсивности рассеянного излучения от направления) заключена взаимном расположении рассеивающих центров и даже их внутреннем устройстве».

И то «внутреннее устройство» рассеивающего центра, которое выделяется дифракцией в конкретном случае (примечание автора: рентгеновская, нейтронная и электронная дифракция), — это распределение в пространстве электронной плотности, ядерной плотности и электростатического потенциала соответственно. Получив после специальной обработки дифракционных данных такие пространственные карты плотности всего объекта, можно найти положение атомов: они локализовано в местах максимальной плотности.

Таким образом, минералы как твёрдые кристаллы, обладающие огромным количеством атома с закономерном положением, рассеивают рентгенов-

ские лучи и возникают достаточно сильные сигналы, мы можем использовать дифракцию рентгеновских лучей для кодирования структур минералов.

3.3. Монокристалльный рентгеноструктурный анализ

Главной целью монокристалльного рентгеноструктурного анализа является определение кристаллической структуры, а именно: определение кристаллической симметрии, параметров элементарных ячеек, координат атомов, тепловых расширений атомов, длин связей атомов и углов между атомами, также определение топологии структуры (или иначе структурного мотива). Главная задача расшифровки структуры включает в себе уточнение кристаллохимических особенностей, например, упорядочение или разупорядочение ионов, степень заселенности позиций, анализ сверхструктур соединений.

3.4. Высокотемпературная порошковая рентгеновская дифрактометрия

Метод тоже пользоваться на основе рентгеновской дифракции. Но с помощью терморентгенографии можно получать информацию про температуру фазового перехода, достоверно анализировать разнообразные превращения: «твердое – твердое тело», «твердое – жидкость», «твердое тело – газ» и др. Зависимая от постановки исследования, эксперимент может проводиться в различных средах: воздух, вакуум, азот, инертные газы. Исследуемое вещество обычно в виде порошка, и наносится на металлическую подложку (Cu - для низких температур, а Pt – для высоких температур) и помещается в температурную камеру, которая установлена на дифрактометр. Печи сопротивления позволяет достигать высоких температур при относительно низких температурных градиентах, таким образом дает возможность работать с разными типами образцов. Охлаждение в низкотемпературной камере выполняется с помощью жидкого азота, при этом в камере поддерживается вакуум. Рентгенограммы снимаются при непрерывном нагреве или охлаждении, или снимаются с шагом по температуре.

3.5. Термоанализ

Термогравиметрический анализ (ТГ) — это метод термического анализа, который позволяет получить информацию о изменении массы образца в зависимости от температуры.

Результатом являются ТГ-кривые — зависимости массы навески от времени и температуры. Производная от скорости изменения массы, представляемая кривой ДТГ, позволяет установить температуру или момент времени, при которой происходит наиболее быстрое изменение веса.

ТГ-анализ пригоден для влажности материалов, определения температуры деградации полимеров, доли неорганических и органических компонентов, точки разложения сухого остатка растворенных веществ. Более того, метод также используется в практике для определения скорости коррозии при высоких температурах.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) заключается в нагревании и/или охлаждении образца с определённой скоростью, записи зависимости от времени разницы температур между эталоном и исследуемым образцом. Метод используется для получения информации о фазовых превращениях в образце и исследования их параметров.

Эталонный образец в рассматриваемом температурном интервале не испытывает никаких фазовых структурных изменений. Широко используется инертное вещество в качестве эталона, который обладает близкими к исследуемому образцам значениями теплопроводности и теплоемкости. Таким образом при нагреве или охлаждении эталонного и исследуемого образцов, между ними возникающая разность температур обуславливается эндо- или экзотермическими реакциями или превращениями в исследуемом образце.

Синхронный ТГ-ДТА/ДСК анализ позволяет одновременно измерять изменение массы образца и теплового потока как функция от температуры и времени. Такой анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов, так как возможно отделить

эндо- и экзотермические процессы, которые отличаются друг от друга по присутствию массового изменения (например, фазовые переходы не сопровождаются изменением массы, а при дегидратации происходит изменение массы).

Глава 4. Результаты

4.1. Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$

Синтетические аналоги ительменита были получены в результате синтеза методом роста из расплава из смеси безводных реактивов: CuSO_4 , Na_2SO_4 и MgSO_4 в стехиометрическом соотношении. Смесь реактивов была измельчена в агатовой ступке, а затем помещена в платиновый тигель. Общий режим нагревания таков: смесь из реактивов нагревается в платиновом тигле до $600\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка — 4 часа при этой температуре, после чего смесь охлаждается до $25\text{ }^\circ\text{C}$ за 9 часов.

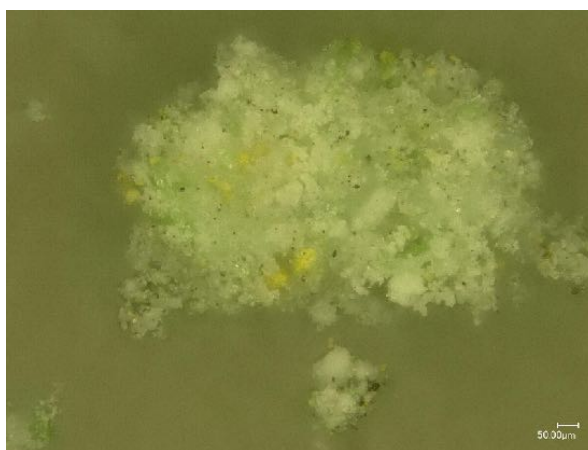


Фото 1. Проба 1-4Mg

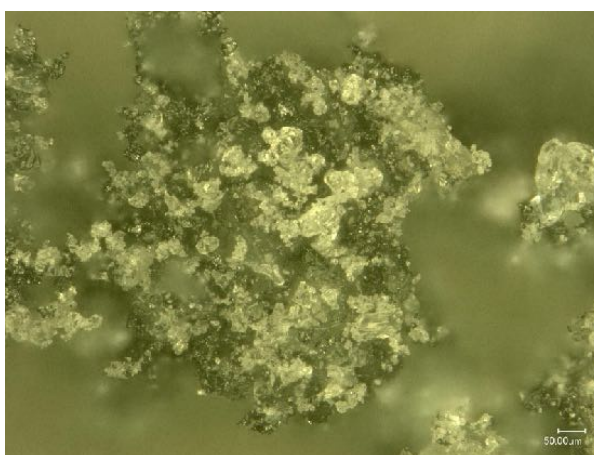


Фото 2. Проба 1-9Mg. Чёрные зерна есть оксид меди

Всего было выполнено 10 синтезов, седьмой («1-7Mg») является успешным. Рентгенограмма хорошо определяется, и хорошо совпадает с расчетной рентгенограммой. В рентгенограмме «1-4Mg» присутствует примесь $MgSO_4$, что доказывает избыток исходного реактива. Для попытки «1-6Mg» было подобрано новое соотношение реактивов, с учетом заселенности позиций Mg и Cu в кристаллической структуре синтетического аналога ительменита. Также был изменен температурный режим: нагревание до 600 °C за 3 часа, выдержка при этой температуре 5 часов, и быстрое охлаждение за 9 часов до комнатной температуры. Полученная порошковая масса имеет серый цвет. По рентгенограмме можно отметить, что полученная фаза синтетического аналога ительменита является чистой с небольшой примесью CuO . В следующий «1-7Mg» была предпринята попытка сокращения времени выдержки при температуре 600 °C для предотвращения образования CuO .

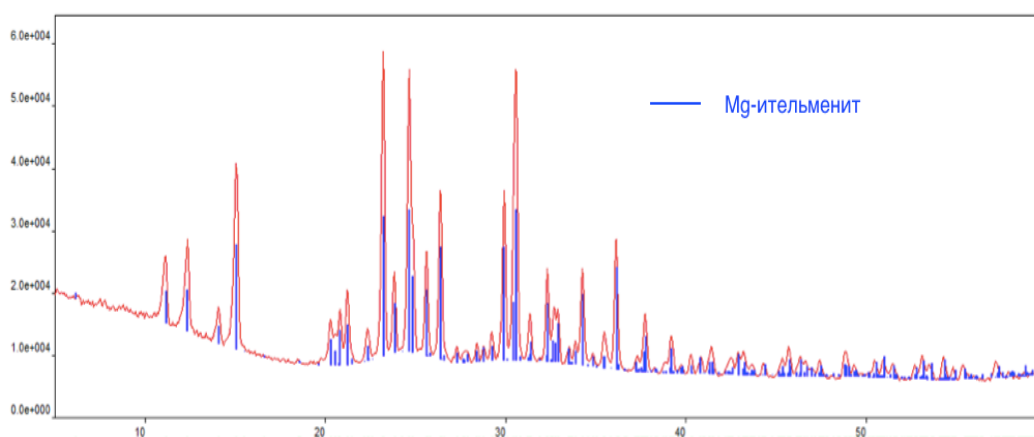


Рисунок 7. Рентгенограмма «1-7Mg»

Зеленые вытянутые монокристаллы полученного соединения были закреплены на тонких стеклянных волосках для проведения рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра Bruker APEX II DUO с микрофокусной рентгеновской трубкой и излучения $MoK\alpha$ при 50 кВ и 40 мА. Полученные данные были проинтегрированы и введена поправка на поглощение с использованием программ APEX и SADABS. По данным рентгеноструктурного анализа синтетический аналог ительменита

кристаллизуется в ромбической сингонии пространственной группы $Pbca$: $a = 9.568(2) \text{ \AA}$, $b = 8.790(2) \text{ \AA}$, $c = 28.715(8) \text{ \AA}$, $V = 2415.0(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Кристаллическая структура синтетического соединения отличается от структуры минерала в заселённости позиции. В структуре минерала: атом Na1 образует десять связей Na-O, в то время как Na2 образует всего 8 связей Na-O. Позиции M1 и M2 образуют искажённо-тетрагональные пирамиды, в то время M3 координируется шестью атомами кислорода, образуя октаэдр. В структуре синтетического ительменита позиции натрия такие же как и в минерале. А позиции M1, M2 и M3 отличаются, как можно видеть по координации атомов и по таблице.

Позиция	Na1	Na2	M1	M2	M3
Атом	Минерал				
	Na0.975 K0.025	Na	Cu0.71 Mg0.09 Zn0.2	Mg0.55 Cu0.39 Zn0.06	Mg0.91 Zn0.09
	Синтез				
	Na	Na	Cu0.81 Mg0.19	Mg0.78 Cu0.22	Mg
Длина связи с кислородо м (Å)	Минерал				
	2.39-3.16	2.38-2.85	1.96-2.15	1.98-2.17	2.00-2.21
	Синтез				
	2.37-3.11	2.38-2.83	1.96-2.79	1.96-2.79	1.99-2.22

Таблица 2. Отличия между минералом $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ и его синтетическом аналогом

4.2. Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{CuZn}_2(\text{SO}_4)_4$

Синтетические аналоги ительменита были получены из смеси безводных реактивов CuSO_4 , Na_2SO_4 и ZnSO_4 в стехиометрическом соотношении. Смесь реактивов тоже была измельчена в агатовой ступке, а затем помещена в платиновый тигель. Смесь из реактивов была нагрета в графитовой бумаге до $550 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержана в течение 5 часов при этой температуре, после чего

охлаждена до 25 °С за 9 часов. Полученные кристаллы имеют желтый цвет (Фото 3). Ещё было проведено синтезирование другого режима: было сокращено время выдержки при температуре до 1 часа. Тогда полученное желтые кристаллы обрамляют зеленая смесь кристаллов, которые являются цинковым ительменитом и синтетическим пунинитом. По данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа было выяснено, что желтые кристаллы — это новое соединение $Zn_2CuO(SO_4)_2$. Данная фаза является новой и является структурным аналогом гликинита, недавно открытого на fumarолах Толбачика. Интересно, что в процессе синтеза происходил переход из зеленых кристаллов до желтых кристаллов (фото 5).

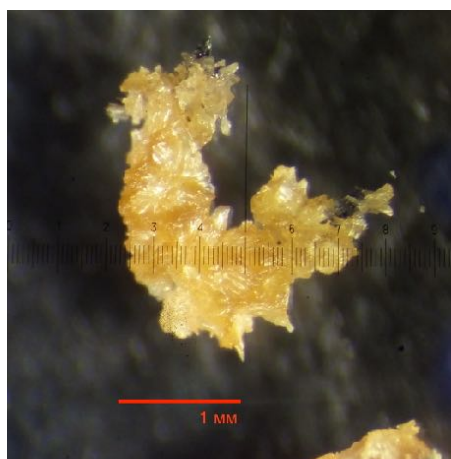


Фото 3. Полученные кристаллы



Фото 4. Соединения $Zn_3CuO(SO_4)_2$

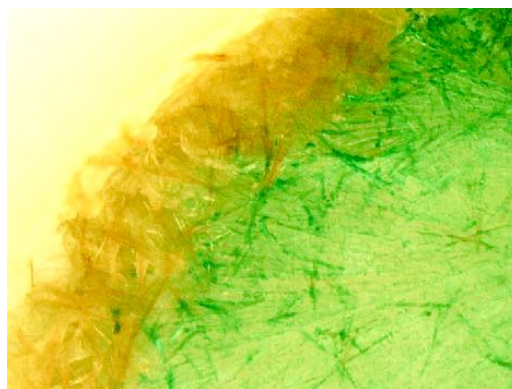


Фото 5. Когда «сократили» процесс нагревания смесь CuSO_4 , Na_2SO_4 и ZnSO_4 ; Оранжевые кристаллы $\text{Zn}_3\text{CuO}(\text{SO}_4)_2$ обрамляют зелёную смесь цинкового ительменита и пунинита.

Была поставлена серия синтезов с изменением температуры выдержки. Можно сделать вывод, что цинковый ительменит кристаллизуется при 489 градусах и является матрицей, которая включает в себя иголки синтетического пунинита. Если мы продолжим нагревать реактив, то получим только оранжевую фазу — $\text{Zn}_3\text{CuO}(\text{SO}_4)_2$. Была расшифрована кристаллическая структура данного соединения: он кристаллизуется в моноклиальной сингонии, пространственной группы $P2_1/m$; $a = 7.3156(1) \text{ \AA}$, $b = 6.6004(2) \text{ \AA}$, $c = 7.8941(2) \text{ \AA}$, $\beta^\circ = 117.424(2)$, $V = 338.34 \text{ \AA}^3$, $R(\%) = 5.31$. А сам кристалл цинкового ительменита кристаллизуется в ромбической сингонии, соответствующей природному минералу, тогда как их параметры элементарной ячейки немного отличаются: группы $Pbca$; $a = 9.458(5) \text{ \AA}$, $b = 8.811(4) \text{ \AA}$, $c = 28.850(15) \text{ \AA}$, $V = 2404(2) \text{ \AA}^3$.

В структуре Zn –ительменита мы снова видим различия позиций M1, M2 и M3. Но пока не удалось получить подробную кристаллохимическую формулу цинкового аналога из-за сложностей анализа химического, так как структурно эти позиции не разделяются из-за почти одинакового количества электронов у меди и цинка. А при микронзондовом методе полосы натрия и цинка сильно перекрываются. Этим мы занимаемся в настоящий момент. Хотя понятно, что позиция M3 полностью занята цинком.

Температура синтеза ительменита хорошо согласуется с температурой образования минерала ительменита в fumarолах вулкана Толбачик. Катионный характер позиции M1 и M2 синтетического аналога очень похож на тот, который наблюдается в природном образце. Позиция M3 принадлежит катиону Mg, аналогично структуре ительменита с примесью цинка. Частичное замещение атома Mg^{2+} на Zn^{2+} стало возможным, как было продемонстрировано в данной работе. Была уточнена следующая структурная формула для самого аналога ительменита: $Na_2(Cu_{0.81}Mg_{0.19})(Mg_{0.78}Cu_{0.22})Mg(SO_4)_4$.

4.3. Кристаллическая структура $KZn(SO_4)Cl$

Ранее было успешно получено соединение $KZn(SO_4)Cl$ путём метода мокрой химии [Gedam et. al., 2006]: в первом шаге — растворение, вмешивание реагенты KCl и $ZnSO_4$ в стехиометрическом соотношении, после чего проводят высушивание раствора, так была получена сухая смесь. Но структура для данного соединения не сообщается, а порошковая диаграмма в работе не соответствует полученному белоусовиту, поэтому не совсем ясно что синтезировали на самом деле в этой работе. Поэтому данной работе, аналог белоусовита был синтезирован методом газового транспорта. Смесь реактивов была помещена в вакуумную стеклянную трубку. Трубку была нагрета до 650 градусов за 10 часов, после выдержки на сутки, трубка была охлаждена до 410 за 10 часов, потом до комнатной температуры в выключенной печи.

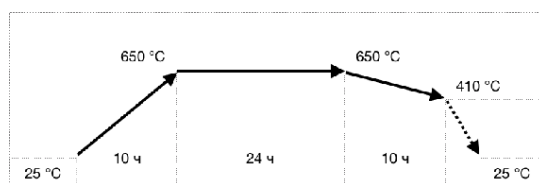


Рисунок 8. схема нагревания

Полученная фаза $KZn(SO_4)Cl$ по внешнему виду похожа на естественный белоусовит. Прозрачные бесцветные кристаллы имеют нерегулированную формулу. Синтетическое соединение практически монофазное, по рентгенограмме не наблюдаются фазы KCl , $ZnSO_4$ или

другие вероятные фазы (Рис 11). Однако, есть неопределимая примесь до 2 процента, ее пики находятся на позиции градуса 7° и 33° .

В дальнейшем планируется провести терморентгенографическое исследование для синтетического белоусовита.

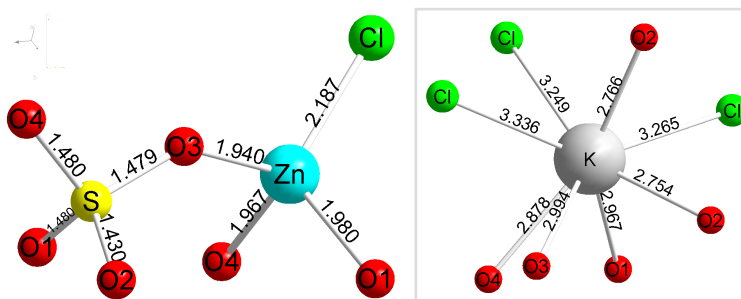


Рисунок 9. Координация атомов в структуре синтетического белоусовита

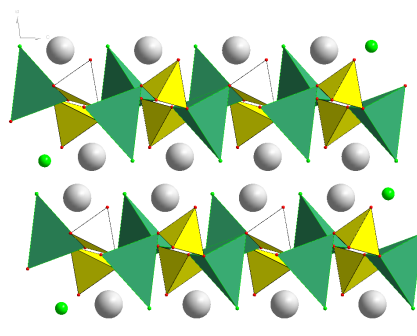


Рисунок 10. Слои, перпендикулярны оси b

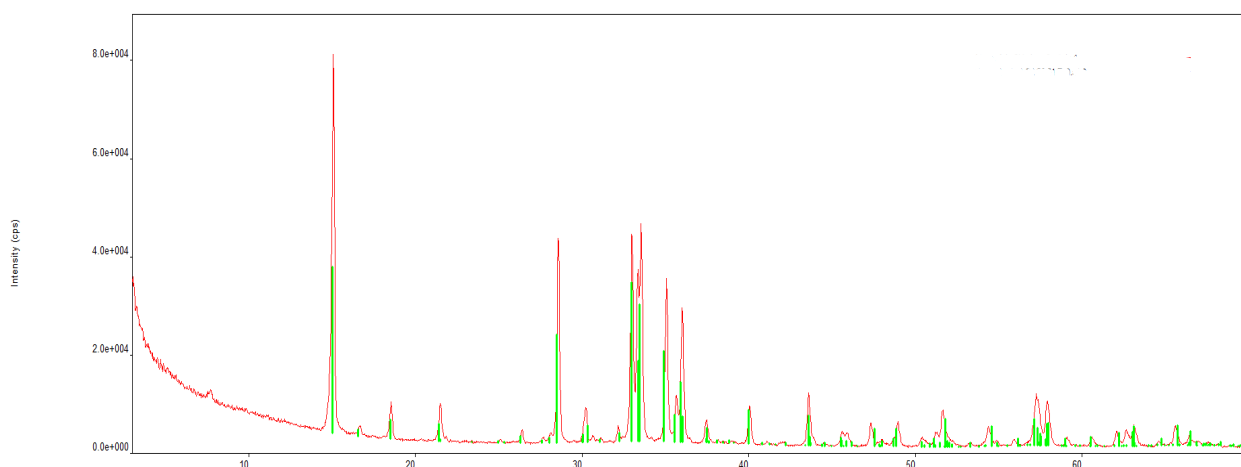


Рисунок 11. Рентгенограмма пробы «belous-2a», соединение практически монофазное, но есть неопределимая примесь до 2 процента

4.4. Кристаллическая структура $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$

Бром-содержащий аналог белоусовита так же получен путём метода газового транспорта из смеси безводных реактивов: $ZnSO_4$, KBr . Смесь была помещена в вакуумную трубку. Его трубка вместе с предыдущей была нагрета в печи.

Проходя процесс нагревание, в трубке выводила жёлтая газа, вероятно, это связанная с бромом газа. После открытия трубки, жёлтая газа улетучились за час. Полученные кристаллы так же прозрачны и бесцветны.

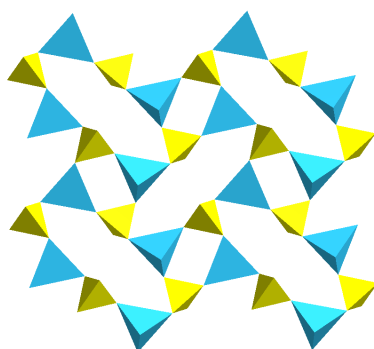


Рисунок 12. Слои $(SO_4)(ZnO_3Br)$

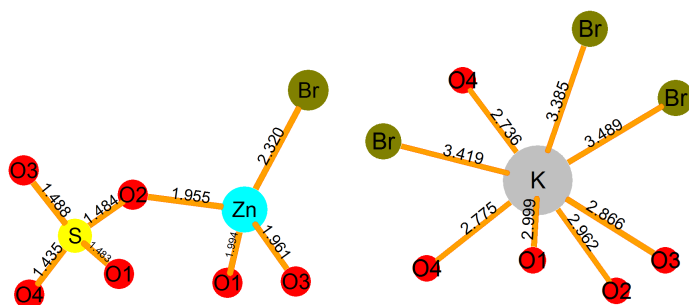


Рисунок 13. Координация атомов в структуре Br-белоусовита

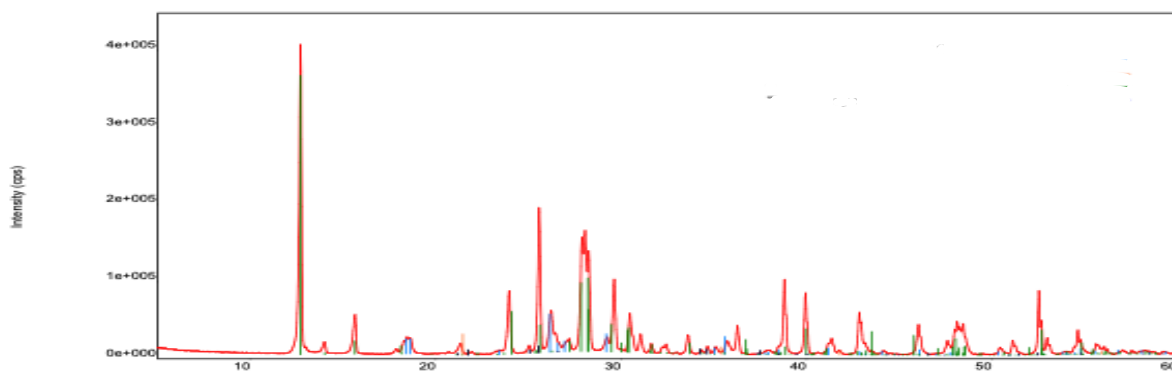


Рисунок 14. Рентгенограмма бром-содержащего аналога: зеленые пики—белоусовит, голубые пики— $ZnSO_4 \cdot H_2O$

В работе было выполнено сравнение длин связей в структуре минерала и его аналогов. В целом структура белоусовита и его аналог идентична практически, а в структуре Br-содержащего аналога: координация атомов Zn и K имеют незначительно больше размер (таблица 3).

Zn-O	Zn – Cl	S – O	K – O	K – Cl
Минерал белоусовита				
1,950-1,987	2,195.	1,441-1,491	2,747-2,965	3,233-3,305
Синтетический аналог				
1.941-1.980	2.187.	1.431-1.480	2.753-2.766	3.249-2.336
Синтетический Br-содержащий аналог				
Zn-O	Zn – Br	S – O	K – O	K – Br
1.955-1.996	2.320.	1.435-1.488	2.737-2.999	3.385-3.489

Таблица 3. Длины связи в структурах минерала белоусовита и его аналогов

4.5 Термоанализ и высокотемпературная рентгенография $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$

Для смеси реактивов были выполнены термогравиметрический (ТГА) и дифференциально термический анализы (ДТА) для выявления температуры кристаллизации соединений (рисунок 15).

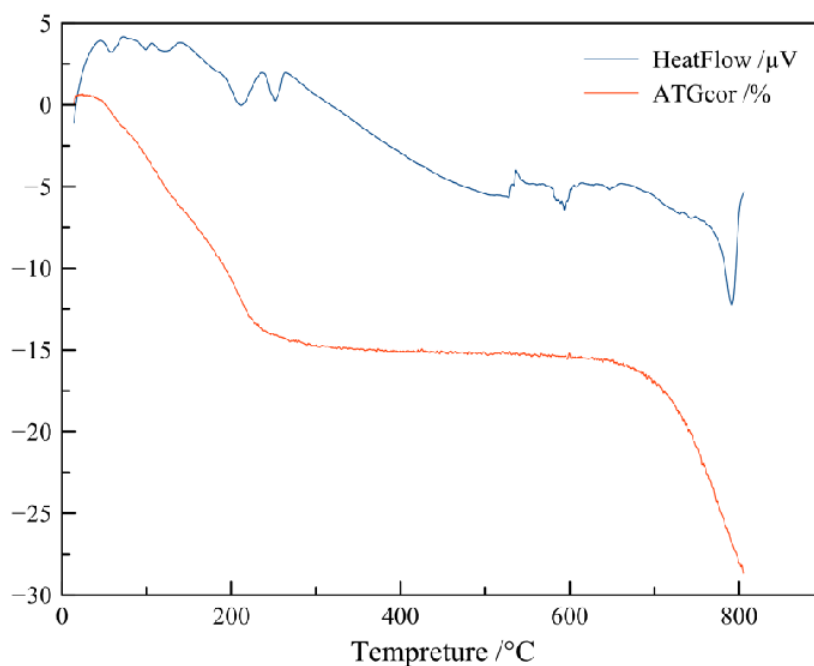


Рисунок 15. термогравиметрический и дифференциально термический анализ для смеси реактивов синтетического аналога ительменита ($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, \text{MgSO}_4$)

По данным ДТА мы видим, что для ительменита температура кристаллизации составляет 594 градуса. В интервале 200-250° вода выходит из структуры.

4.6 Термоанализ и высокотемпературная рентгенография $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$

В дальнейшем планируется провести терморентгенографическое исследование для синтетического белоусовита.

Глава 5. Заключение

В ходе работы было выполнено 20 синтезов. Успешно были получены синтетические фазы $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$, $\text{Na}_2\text{CuZn}_2(\text{SO}_4)_4$, $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ и $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$, а также были расшифрованы их кристаллические структуры. Из них был получен чистый порошок $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ и $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$. Данные порошки были использованы для изучения термического расширения синтетического аналога ительменита и белоусовита, соответственно. В работе выяснена температура кристаллизации фаз (для ительменита температура кристаллизации составляет $594\text{ }^\circ\text{C}$, для белоусовита— выясним в ближайший время). В работе ещё было выполнено сравнение длины связи в структуре ительменита и его аналога, а так же в структуре белоусовита и его аналогов.

По синтезу и структурам ительменитов были опубликованы тезисы доклада на Европейской кристаллографической конференции. А по синтетическим аналогам белоусовита поданы тезисы для участия с постерным докладом на конференцию в г. Апатиты

Список литературы

1. Клечковская В. В. Дифракция электронов как метод изучения структуры // Кристаллография и жизнь. М.: Физматлит 2012. 83-92 с.
2. Nazarchuk E. V., Siidra O. I., Agakhanov A. A., Lukina E. A., Avdontseva E. Y., Karpov G. A. Itelmenite, $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$, a new anhydrous sulphate mineral from the Tolbachik volcano // Mineralogical Magazine, 2018. Volume 82-6, 1233-1241 pp.
3. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Lukina E. A., Zaitsev A. N., Shilovskikh, V. V. Belousovite, $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$, a new sulphate mineral from the Tolbachik volcano with apophyllite sheet-topology // Mineralogical Magazine, 2018. Volume 82-5, 1079-1088 pp.
4. Lander L., Rouse G., Batuk D., Colin C. V., Corte D. A. D., Tarascon J.-M. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of K-Based Sulfates $\text{K}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ with $\text{M} = \text{Fe}$ and Cu // Inorganic Chemistry, 2017. 56-4, 2013–2021 pp.
5. Gedam S. C., Dhoble, S. J., Moharil, S. V. Synthesis and effect of Ce^{3+} co-doping on photoluminescence characteristics of $\text{KZnSO}_4\text{Cl}: \text{M}$ ($\text{M} = \text{Dy}^{3+}$ or Mn^{2+}) new phosphors // Journal of Luminescence, 2006. 121(2), 450–455 pp.
6. Pekov I. V., Zubkova N.V., Agakhanov A. A., Yapaskurt V. O., Chukanov N.V., Belakovskiy D. I., Sidorov E.G., Pushcharovsky, D. Y. Dravertite, $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy, 2017. 29(2), 323–330 pp.

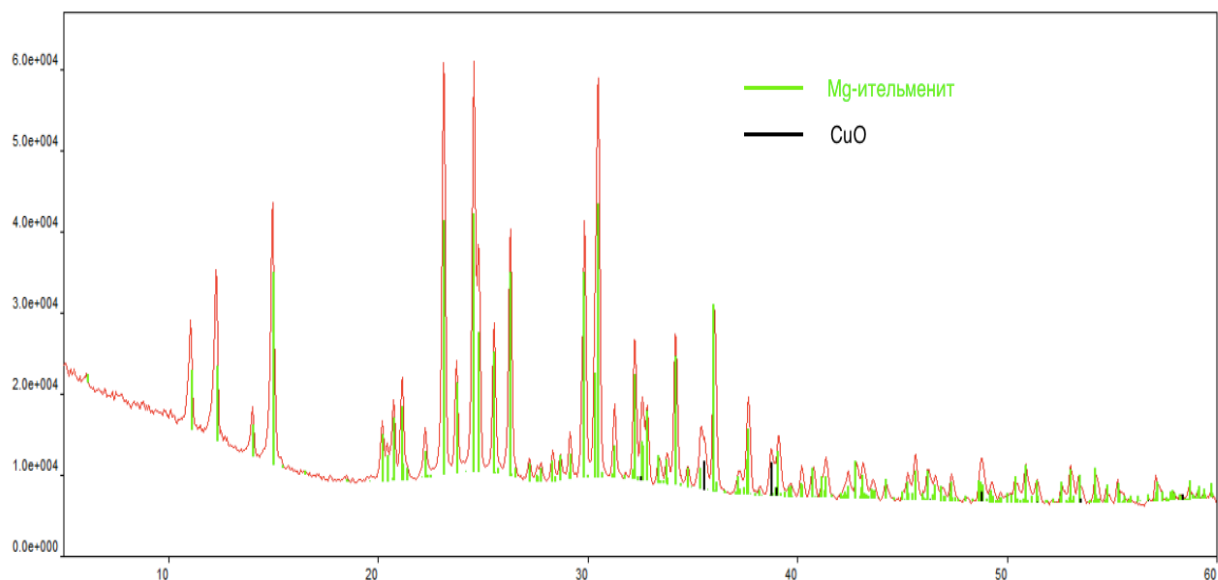
7. Brese N. E., O’Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallographica Section B Structural Science, 1991. 47(2), 192–197 pp.
8. Yang B. Electrolyte additives and problem of anode passivation for lead-acid batteries // Chinese Journal of Power Sources, 1998. Vol 22, № 2.
9. Liang C., Zhang L. The Present Situation of Lead Acid Battery and its Development Direction // Chemistry of Guangdong, 2006. № 2-3.
10. <https://ru.wikipedia.org/wiki/> - Термогравиметрия. 19 июня 2015.
11. <http://infopedia.su/> - Дифракция рентгеновских лучей.
Рентгеноструктурный анализ. 12 декабря 2016.
12. <http://www.chem.msu.ru/> - Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов, Часть 2. 2008.

Приложения

Прил.-фото 1. Проба 1-4Mg, была получена с примесью. После этого синтеза было изменено условие эксперимента и получили более чистые соединения.

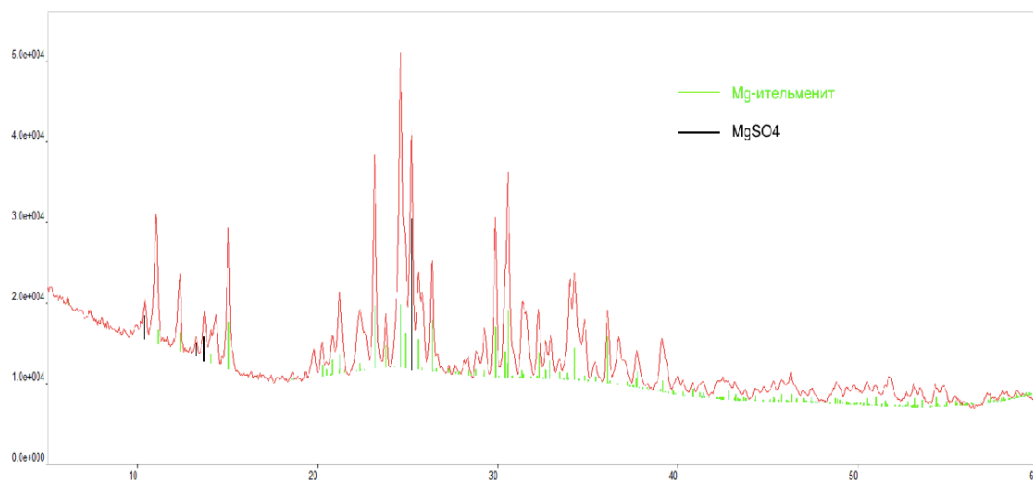


Прил.-рисунок 1. Рентгенограмма 1-4Mg



Прил.-рисунок 2. Рентгенограмма 1-6Mg, после изменения температуры эксперимента, в полученных пробах уже изменились CuO. Лишний MgSO₄

указывает, что нужно стереохимическое отношение в дальнейших экспериментах.



Прил.-таблица 1. Расчетная порошкограмма синтетического Mg-иттельменита

h	k	l	d	2Theta [°]	Отн. I %
0	0	2	14.357	6.16	46
1	0	2	7.9404	11.14	8
0	0	4	7.1786	12.33	20
1	1	1	6.2872	14.09	21
1	1	2	5.8786	15.07	69
1	0	4	5.734	15.45	8
0	2	0	4.3726	20.31	8
0	2	1	4.3227	20.55	4
1	0	6	4.2768	20.77	49
2	1	0	4.1844	21.23	18
0	2	2	4.1829	21.24	11
2	1	3	3.834	23.2	8
1	2	2	3.8302	23.22	100
0	2	4	3.7343	23.83	11
2	1	4	3.6151	24.62	43
0	0	8	3.5893	24.8	26
0	2	5	3.4789	25.6	48

2	1	5	3.3819	26.35	75
2	2	2	3.1436	28.39	10
3	0	2	3.1018	28.78	8
2	2	3	3.0534	29.25	11
0	2	7	2.9917	29.86	64
2	2	4	2.9393	30.41	33
2	1	7	2.9293	30.52	23
3	1	2	2.9234	30.58	88
1	2	7	2.8543	31.34	12
3	1	3	2.8505	31.38	9
0	2	8	2.7743	32.27	39
1	0	10	2.749	32.57	11
1	3	2	2.7365	32.72	8
2	1	8	2.7243	32.87	26
1	1	10	2.6228	34.19	35
2	3	0	2.4867	36.12	59
0	0	12	2.3929	37.59	14
4	0	0	2.3826	37.75	16
4	1	0	2.2989	39.19	10
2	1	11	2.2148	40.74	8
1	2	11	2.1818	41.38	10
1	4	2	2.1078	42.9	11
0	4	5	2.0432	44.33	8
4	0	8	1.9851	45.7	7
3	3	6	1.9596	46.33	16
5	1	1	1.8585	49.01	7
0	0	16	1.7947	50.88	10
3	1	13	1.7758	51.46	7
2	3	12	1.7242	53.11	11
1	4	10	1.7112	53.55	7
3	1	14	1.6906	54.26	11

Прил.-таблица 2. Экспериментальная порошковаяграмма синтетического Mg-итерльменита

No.	2-theta(deg)	Rel. height(a.u.)
1	11.136(9)	21.08
2	12.362(7)	27.68
3	14.076(18)	10.28
4	15.069(4)	59.55
5	20.266(15)	12.46
6	20.826(3)	15.9
7	21.208(9)	24.83
8	22.36(2)	9.79
9	23.203(2)	100
10	23.833(13)	25.96
11	24.580(12)	81.32
12	25.62(2)	36.5
13	26.372(5)	58.43
14	27.31(5)	4.73
15	27.83(5)	3.48
16	28.37(2)	6.49
17	28.76(2)	5.1
18	29.236(16)	9.87
19	29.903(4)	57.64
20	30.574(3)	98.33
21	31.357(13)	15.65
22	32.293(7)	31.69
23	32.670(13)	14.88
24	32.918(8)	17.08
25	33.476(15)	6.2

26	33.840(16)	7.95
27	34.255(7)	34.14
28	34.86(2)	3.95
29	35.406(8)	11.75
30	36.107(4)	48.43
31	37.24(5)	4.81
32	37.724(15)	19.82
33	39.16(3)	13.96
34	40.26(4)	7.29
35	40.79(3)	6.34
36	41.40(3)	8.66
37	42.53(3)	5.04
38	42.87(2)	7.92
39	43.18(3)	7.29
40	43.70(4)	3.26
41	44.30(2)	5.13
42	45.35(4)	5.65
43	45.70(3)	10.19
44	46.33(2)	5.54
45	46.53(11)	3.64
46	47.43(3)	5.98
47	48.80(3)	9.14
48	49.35(4)	4.06
49	50.450(19)	6
50	50.90(2)	6.25
51	51.50(2)	5.49
52	52.685(17)	5.37
53	53.106(19)	8.63
54	53.517(14)	5.98

55	54.259(14)	8.96
56	54.838(14)	4.49
58	57.20(3)	6.4

Прил.-таблица 3. Расчетная порошковая диаграмма синтетического Zn-иттельменита

h	k	l	d	2Theta [°]	Отн. I %
0	0	4	7.2126	12.27	9
1	1	1	6.2920	14.08	26
1	1	2	5.8861	15.05	71
1	0	6	4.2863	20.72	76
2	1	1	4.1242	21.55	25
1	2	1	3.9560	22.47	11
1	2	2	3.8489	23.11	100
2	1	3	3.8235	23.26	17
0	2	4	3.75980	23.66	6
2	1	4	3.6081	24.67	29
0	0	8	3.6063	24.69	10
0	2	5	3.5017	25.44	38
2	1	5	3.3782	26.38	58
1	2	5	3.2839	27.15	15
2	2	1	3.2037	27.85	8
2	2	2	3.1460	28.37	7
2	2	3	3.0565	29.22	48
0	2	7	3.0098	29.68	75
2	2	4	2.9430	30.37	31
2	1	7	2.9303	30.51	34
3	1	2	2.9076	30.75	83
1	2	7	2.8681	31.18	20
0	2	8	2.7906	32.07	41
0	1	10	2.7595	32.44	11
2	1	8	2.7269	32.84	31

3	1	5	2.6397	33.96	15
1	1	10	2.6334	34.04	26
0	2	9	2.5921	34.60	8
2	1	9	2.5408	35.32	9
2	3	0	2.4951	35.99	69
0	0	12	2.4042	37.40	18
4	0	0	2.3646	38.05	19
1	4	2	2.1221	42.60	11
0	4	5	2.0580	44.00	7
3	3	6	1.9620	46.27	23
4	1	8	1.9294	47.10	7
0	4	8	1.8799	48.42	8
5	1	1	1.8457	49.37	7
4	3	0	1.8419	49.48	7
4	2	8	1.8040	50.59	7
0	0	16	1.8032	50.62	10
3	1	13	1.7775	51.41	11
2	3	12	1.7313	52.88	14
3	1	14	1.6928	54.18	13

Прил.-таблица 4. Кристаллические данные Вг-белоусовита

Формула	Br K O ₄ S Zn
Молекулярный вес	280.44 g/mol
Сингония	моноклинная
пространственная группа	P 2 ₁ /c
Параметры элементарной ячейки	a= 7.0420(5) Å
	b=9.7207(7) Å
	c=8.4233(6) Å
	β=98.201(2)°
Объём ячейки	570.71(7) Å ³

Z	4
Расчетная плотность	3.26371 g/cm ³
Длина волны	0.71073 (MoKa)
2-дельта	3.22-36.33
R	0.035

Прил.-таблица 5. Кристаллические данные аналога белоусовита

Формула	Cl K O4 S Zn
Молекулярный вес	187.98 g/mol
Сингония	моноклинная
пространственная группа	P 2 ₁ /c
Параметры элементарной ячейки	a=6.932(5) Å
	b=9.606(5) Å
	c=8.223(5) Å
	β=96.524(5)°
Объем ячейки	544.01(60) Å ³
Z	4
Расчетная плотность	2.29501 g/cm ³
Длина волны	0.71073 (MoKa)
2-дельта	2.96-26.67
R	0.028

Прил.-таблица 6. Длина связи в структуре синтетического KZnSO₄Br

Zn	O2	1.955
Zn	O3	1.961

Zn	O1	1.995
Zn	Br	2.320
S	O4	1.435
S	O1	1.483
S	O2	1.483
S	O3	1.488
K	O4	2.737
K	O4	2.774
K	O3	2.866
K	O2	2.962
K	O1	2.999
K	Br	3.385
K	Br	3.419
K	Br	3.489

Прил.-таблица 7. Длина связи в структуре синтетического $KZnSO_4Cl$

Zn	O3	1.941
Zn	O4	1.967
Zn	O1	1.98
Zn	Cl	2.1871
S	O2	1.43
S	O3	1.479
S	O1	1.48
S	O4	1.48
K	O2	2.753
K	O4	2.878

K	O1	2.966
K	O3	2.994
K	O2	2.766
K	Cl	3.249
K	Cl	3.2648
K	Cl	3.3362

Прил.-таблица 8. Связи валентности в бромовом белоусовите

Баланс валентности		x	y	z	U
Zn	2.0943	0.91421(5)	0.30626(3)	-0.54781(4)	0.01674(8)
K	1.1158	0.34729(10)	0.43515(8)	-0.81926(8)	0.02921(15)
S	6.0390	0.88873(10)	0.57079(6)	-0.76660(7)	0.01472(13)
O1	2.0168	0.8766(3)	0.6722(2)	-0.6369(2)	0.0207(4)
O2	2.1095	1.0157(3)	0.62512(19)	-0.8782(2)	0.0244(5)
O3	2.0789	0.7006(3)	0.5404(2)	-0.8491(3)	0.0301(5)
O4	2.0359	0.9885(3)	0.44525(18)	-0.6960(2)	0.0210(4)
Br	1.0080	0.60691(5)	0.31321(3)	-0.47916(4)	0.02836(9)

Прил.-таблица 9. Связи валентности в хлоровом белоусовите

Баланс валентности		x	y	z	U
Zn	2.1122	0.59608(6)	0.19684(4)	0.54078(5)	0.02078(16)
K	0.9025	-0.13898(13)	-0.08062(10)	0.19492(12)	0.0336(2)
S	6.1207	0.39119(14)	0.06769(9)	0.22855(11)	0.0187(2)
O1	2.0545	0.3791(4)	0.1651(3)	0.3664(3)	0.0243(6)

O2	1.8750	0.2032(4)	0.0500(3)	0.1398(3)	0.0357(7)
O3	2.1036	0.5333(4)	0.1212(2)	0.1227(3)	0.0258(6)
O4	2.0995	0.4759(4)	-0.0655(3)	0.2927(3)	0.0298(7)
Cl	1.0028	0.88815(15)	0.17862(11)	0.46654(13)	0.0326(3)

Прил.-табл 10. Сравнение пиков Cl-белоусовита

Расчет						Эксперимент		
No.	d	h	k	l	расчетная относительная I%	No.	d	расчетная интенсивность
1	6.8871	1	0	0	100.00	2	6.8348(15)	100.00
2	6.2234	0	1	1	4.06	3	6.169(11)	2.50
3	5.5972	1	1	0	11.88	4	5.5624(18)	8.40
4	4.8301	-1	-1	1	11.56	5	4.800(2)	9.34
9	3.9396	1	2	0	4.78	6	3.9190(18)	3.34
10	3.7591	0	1	2	2.31	7	3.745(7)	1.00
11	3.7028	-1	0	2	3.71	8	3.6848(13)	1.48
12	3.6424	-1	-2	1	59.13	9	3.6250(4)	52.88
15	3.4436	2	0	0	9.08	10	3.4303(11)	8.26
17	3.2416	2	1	0	5.87	12	3.230(3)	3.44
18	3.1634	1	1	2	90.95	13	3.1516(3)	51.63
19	3.13	-2	-1	1	44.73	14	3.1177(4)	41.26
20	3.1117	0	2	2	78.79	15	3.1013(4)	55.23
21	2.9812	0	3	1	52.07	16	2.9699(4)	43.90
22	2.9325	-1	2	2	16.32	17	2.9234(9)	10.92
24	2.9035	1	3	0	34.62	18	2.8949(5)	34.18
25	2.7986	2	2	0	2.33	19	2.7876(15)	5.55
30	2.6954	1	3	1	78.79	20	2.681(11)	0.38
32	2.62	0	1	3	52.07	21	2.6125(5)	9.85
39	2.415	-2	-2	2	19.66	22	2.4091(4)	13.67

41	2.369	0	2	3	0.37	23	2.362(2)	0.87
45	2.3115	-1	2	3	3.20	24	2.3083(8)	3.58
46	2.304	0	4	1	17.77	25	2.2958(6)	3.21
53	2.209	2	3	1	0.58	27	2.1998(10)	1.34
56	2.175	1	2	3	1.51	28	2.1709(7)	1.83
57	2.1642	1	4	1	0.00	29	2.1588(2)	6.77
59	2.1052	-2	-3	2	17.77	30	2.1012(9)	2.12
61	2.0745	0	3	3	3.72	31	2.0692(8)	3.57
65	2.0573	-3	-1	2	0.02	32	2.0547(3)	8.75
71	1.9978	0	1	4	2.47	33	1.9958(14)	0.94
76	1.9604	3	2	1	1.10	34	1.9575(3)	5.48
78	1.9439	-2	-4	1	16.90	35	1.9416(3)	1.61
85	1.874	3	1	2	11.88	37	1.8670(2)	12.37
93	1.8505	1	5	0	17.22	38	1.8476(2)	11.84
96	1.8212	-2	-4	2	7.73	39	1.8138(3)	2.55
103	1.7754	3	2	2	4.68	40	1.7730(5)	2.44
106	1.7385	0	5	2	0.00	41	1.7345(3)	3.99
110	1.722	0	3	4	0.86	42	1.7200(3)	4.55
113	1.7114	1	4	3	13.07	43	1.7086(2)	5.63
118	1.6778	2	5	0	0.75	44	1.6741(7)	1.22
122	1.6594	3	4	0	0.48	45	1.65125(16)	6.15
129	1.6341	1	3	4	8.32	46	1.6318(3)	2.45
131	1.6258	2	5	1	1.87	47	1.6236(6)	1.15
138	1.609	-1	1	5	0.73	48	1.6086(5)	0.85

Прил.-таблица 11. Сравнение пиков Вг-белусовита

Расчет						Эксперимент		
No.	d	h	k	l	l расчет	No.	d эксп	l эксп
1	6.97	1	0	0	26.4	1	6.9348(19)	100.0

2	6.3284	0	1	1	15.2
3	5.6644	1	1	0	31.7
8	4.1686	0	0	2	12.2
9	3.9868	1	2	0	0.0
12	3.7166	-1	-2	1	55.1
13	3.5602	-1	1	2	6.2
15	3.485	2	0	0	11.0
16	3.3719	1	0	2	9.5
17	3.2805	2	1	0	2.5
18	3.2028	-2	-1	1	41.9
19	3.1857	1	1	2	100.0
20	3.1642	0	2	2	95.7
21	3.0202	0	3	1	79.1
22	3.0063	-1	2	2	1.4
24	2.922	2	1	1	6.1
25	2.8838	-2	0	2	13.4
26	2.8322	2	2	0	5.8
27	2.825	-1	-3	1	0.3
29	2.7705	1	2	2	0.0
31	2.7204	1	3	1	1.4
34	2.5917	2	2	1	4.8
35	2.5583	0	3	2	0.0
36	2.5037	2	0	2	0.1
37	2.4801	-2	-2	2	21.9
43	2.373	2	3	0	0.4
46	2.3364	1	3	2	1.1
52	2.2597	3	1	0	21.0
56	2.1973	1	2	3	7.4
57	2.1863	1	4	1	14.1
58	2.165	-3	0	2	2.4

2	6.283(4)	11.2
3	5.6408(19)	9.6
9	4.149(2)	4.1
10	4.093(4)	2.9
13	3.7029(5)	20.9
14	3.550(5)	2.4
15	3.4733(3)	59.8
16	3.362(4)	2.7
17	3.2543(6)	40.6
18	3.1917(6)	29.0
19	3.1727(11)	26.7
20	3.1455(7)	53.4
22	3.0077(6)	30.7
23	2.9650(7)	3.2
24	2.9265(4)	16.8
25	2.8779(13)	4.5
26	2.8376(11)	6.5
27	2.8241(18)	3.5
28	2.7727(9)	1.8
30	2.7113(5)	9.1
34	2.5822(7)	3.6
35	2.559(2)	0.9
36	2.5112(5)	4.1
37	2.47255(18)	11.2
38	2.3705(14)	2.1
39	2.3356(7)	2.0
41	2.25287(12)	20.4
42	2.2099(5)	6.8
43	2.1896(5)	3.0
45	2.1617(8)	1.3

60	2.1132	-3	-1	2	22.4
62	2.1095	0	3	3	8.9
71	2.038	0	1	4	1.2
79	1.9715	1	4	2	0.5
84	1.913	-2	0	4	13.3
88	1.8933	0	5	1	23.5
93	1.8803	3	1	2	16.7
96	1.8727	1	5	0	5.3
97	1.8583	-2	-4	2	0.1
99	1.8294	0	4	3	0.1
101	1.8117	-1	4	3	5.1
103	1.7972	3	3	1	0.0
104	1.7882	1	2	4	3.2
116	1.7238	2	3	3	0.7
117	1.7152	4	1	0	0.1
123	1.6842	1	5	2	0.2
126	1.6748	-3	0	4	0.1
130	1.6534	-3	-3	3	2.3
133	1.6504	-3	1	4	4.4
139	1.6403	4	2	0	2.4
140	1.6353	4	1	1	1.1
145	1.6014	-4	-2	2	2.2
157	1.5743	-2	1	5	3.3
161	1.5597	-1	-6	1	1.8
164	1.5414	1	6	1	4.7

46	2.10771(14)	14.4
47	2.0948(3)	14.0
49	2.0354(4)	1.3
50	1.96875(15)	9.0
53	1.9115(3)	6.6
54	1.8936(2)	9.0
55	1.88804(8)	13.7
56	1.8756(2)	6.4
57	1.8674(3)	3.5
58	1.8228(2)	12.1
59	1.809(3)	1.0
60	1.7963(2)	6.7
61	1.7843(2)	5.8
63	1.72598(9)	9.1
64	1.7101(3)	1.3
65	1.6831(4)	2.7
66	1.67743(12)	10.0
67	1.6556(5)	1.7
68	1.6508(3)	3.1
69	1.6377(5)	1.8
70	1.6305(4)	2.5
71	1.6003(3)	3.1
72	1.5739(8)	1.0
73	1.5581(5)	1.4
74	1.5421(3)	2.7