

Санкт-Петербургский Государственный Университет

АБДУЛИНА Вероника Ринатовна

Выпускная квалификационная работа

Кристаллохимия и высокотемпературная рентгенография

минералов сульфатов железа

Уровень образования: бакалавриат

Направление *05.03.01 «Геология»*

Основная образовательная программа: *СВ.5018.2016*



Научный руководитель:

Профессор кафедры кристаллографии,
доктор геолого-минералогических наук

Сийдра Олег Иоханнесович

Рецензент:

С.н.с. Института химии силикатов РАН,

кандидат химических наук

Волков Сергей Николаевич

г. Санкт-Петербург

2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	6
1.1 ГИДРАТИРОВАННЫЕ СУЛЬФАТЫ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДЕ.....	6
1.2 ГИДРАТИРОВАННЫЕ СУЛЬФАТЫ ЖЕЛЕЗА НА МАРСЕ	15
1.3 РЁМЕРИТ – ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	16
1.4 КОКИМБИТ – ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	18
1.5 ФЕРРИКОПИАПИТ – ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	20
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	21
2.1 МЕСТОРОЖДЕНИЕ АЛЬКАПАРРОСА	22
2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	23
2.2.1 ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ	23
2.2.2 МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ	24
2.2.3 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ	25
2.2.4 ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ	26
2.2.5 ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ.....	26
2.2.6 ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ	28
2.2.7 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ	29
3. РЕЗУЛЬТАТЫ.....	30
3.1 РЁМЕРИТ.....	30
3.1.1 МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ	30
3.1.2 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ	34
3.1.3 ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ	34
3.1.4 ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ.....	36
3.1.5 ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ	37
3.1.6 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ	39
3.2 КОКИМБИТ	42
3.2.1 МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ	42
3.2.2 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ	46
3.2.3 ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ	47
3.2.4 ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ.....	49
3.2.5 ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ	54
3.2.6 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ	58
3.3 ФЕРРИКОПИАПИТ	59

3.3.1	МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ	59
3.3.2	СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ	64
3.3.3	ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ	65
3.3.4	ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ.....	67
3.3.5	ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ	70
3.3.6	ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ	74
4.	ВЫВОДЫ.....	75
5.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	76
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	77

ВВЕДЕНИЕ

Анион SO_4^{2-} является одним из наиболее распространенных в литосфере. В настоящее время известно более 370 минеральных видов, содержащих сульфатный анион. Проанализировав химические формулы этих многочисленных сульфатных соединений, выявлено, что ~25% известных сульфатных минералов являются железосодержащими (Fe^{3+} , Fe^{2+}) (Lane, 2007).

Весьма важной является роль аниона SO_4^{2-} в целом ряде биогеохимических процессов с участием микроорганизмов и бактерий. Так, например, образование сульфатных минералов в зонах окисления сульфидных месторождений является существенным фактором, влияющим на окислительно-восстановительные условия среды и протекание соответствующих вторичных процессов (Lane, 2015).

Значительная часть безводных минералов сульфатов образуется в результате высокотемпературных эксгальционных процессов на вулканах. Многие из таких минералов являются неустойчивыми при стандартных условиях, что зачастую затрудняет их исследование.

Кокимбит, несмотря на то, что является одним из наиболее распространённых гидратированных сульфатных минералов в условиях аридной коры выветривания, достаточно неустойчив (Fang and Robinson 1970). Толщи кокимбита образуются благодаря окислению сульфидных минералов железа (например, пирита и марказита).

Открытие большого количества новых минералов сульфатов с новыми структурными архитектурами и свойствами за последние годы показывает, что общие кристаллохимические закономерности, выявленные более 10 лет назад, требуют значительного дополнения и переработки. Также в последнее десятилетие экспериментальная минералогия сульфатов переживает ренессанс в связи с получением данных сперва со спутников, а впоследствии и прямыми определениями значительного содержания сульфатов на поверхности Марса (Lane, 2015).

Два марсохода, «Оппортьюнити» и «Спирит», обнаружили на поверхности Марса гидратированные сульфаты железа, что является одним из признаков сильных окислительных условий на поверхности планеты в прошлом. В мае 2009 года, марсоходом «Спирит» при проезде по мягкому грунту планеты, были обнаружены залежи сульфатов железа, которые были сокрыты под слоем обычного грунта (Vaniman, 2004).

В некоторых точках отбора на поверхности Марса содержание сульфатов достигает 30%. Причем многие из сульфатных минералов переходных металлов

являются гидратированными, что доказывает в прошлом существование воды на Марсе (Lane 2004; Bishop 2005). Каждый минерал сульфат железа в отдельности предоставляет большое количество информации о конкретной геохимической обстановке (например, Fe^{2+} -сульфаты обычно более растворимы в воде, чем Fe^{3+} -сульфаты, и их присутствие характеризует среду с ограниченными запасами воды (и более низкий Eh-показатель); сульфаты трёхвалентного железа образуются в зоне аэрации и указывают на окисление органических и неорганических соединений, а также на повышенную кислотность среды) (Lane, 2015).

В неизменном виде доставить такие образцы с Марса на Землю в скором будущем навряд ли удастся (ввиду неустойчивости водных сульфатов и легкости перехода в другие фазы с изменением температурного режима) (Thomas, 1974).

Это является причиной, объясняющей значительное количество проводимых сегодня исследований водных и безводных сульфатных минералов в различных лабораториях с моделированием настоящих и прошлых условий на поверхности Марса методами низко- и высокотемпературной рентгенографии, рамановской спектроскопии и т.д..

Значительная часть минералогических работ в связи с этой тематикой посвящена изучению процессов гидратации/дегидратации сульфатных минералов, а также их поведению при экстремально низких или высоких температурах.

Практическая значимость исследования:

Практическая значимость работы заключается в понимании поведения гидратированных сульфатов железа при различных температурах и физико-химических обстановках. На целом ряде месторождений Чили исследованные в работе минералы являются рудой для производства серной кислоты. Новые данные могут в перспективе способствовать улучшению эффективности процессов по переработке таких руд. Обнаружение фазовых переходов и трансформаций изученных минералов позволит дополнить модели по реконструкции геохимических условий на Марсе в прошлом, а также процессов, происходящих сегодня в зонах окисления сульфидных месторождений в гипераридных условиях на Земле.

Цель:

Исследование влияния высоких и низких температур на устойчивость и процессы трансформации минералов гидратированных сульфатов железа - рёмерита, кокимбита и феррикопиапита.

Задачи:

1. Выполнить комплексное исследование рёмерита, кокимбита и феррикопиапита из месторождения Алькапаросса, Чили.
2. Уточнить химический состав и заселённости позиций катионов в кристаллических структурах каждого минерала.
3. Изучить методом порошковой рентгеновской дифракции в вакууме особенности изменения кристаллических структур под действием температур в диапазоне от -150°C до +740°C
4. Рассчитать тепловое расширение минералов и проинтерпретировать результаты на основе анализа кристаллической структуры минералов.
5. Выполнить исследования методом ИК-спектроскопии для выявления дополнительных тонких особенностей строения и состава изучаемых минералов.
6. Провести эксперименты по растворению и перекристаллизации минералов рёмерит, кокимбит и феррикопиапит.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ГИДРАТИРОВАННЫЕ СУЛЬФАТЫ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДЕ

Известно, что существует около 370 минералов сульфатов в природе, и они могут образовываться в различных геологических условиях, в том числе вулканогенных, гидротермальных, эвапоритовых и при процессах выветривания (Lane, 2015).

Из воды сульфат железа кристаллизуется в виде кристаллогидратов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 12, 10, 9, 7, 6, 4, 3, 1$. Одним из наиболее стабильных является нонагидрат сульфата железа(III) $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде жёлтых кристаллов гексагонального облика и параметрами элементарной ячейки $a = 10.85 \text{ \AA}$, $c = 17.03 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (Fang and Robinson, 1970).

Из природных наиболее распространённых гидратированных сульфатов железа можно отметить следующие:

1. Кокимбит — $\text{Fe}^{3+}_{2-x}\text{Al}_x(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0.5$ — наиболее распространённая в природе форма (Giacovazzo, 1970).
2. Паракокимбит — $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — редкая форма (Robinson and Fang, 1971).
3. Корнелит — $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — и куэнстедтит — $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ — (Robinson and Fang, 1973; Thomas et al., 1974).

Все перечисленные минералы не являются устойчивыми на поверхности Земли. Но их количество постоянно восполняется благодаря окислению сульфидов (в основном пирита и марказита) (Anthony et al., 2010).

По данным структурной базы данных ICSD выполнена подборка всех известных минералов гидратированных сульфатов железа. Всего на 2017 год известно и структурно охарактеризовано 27 гидратированных сульфатов железа (Табл. 1).

Кристаллические структуры таких минералов представляют собой постройки различной размерности, сложенные тетраэдрами SO_4 и октаэдрами FeO_6 (с присутствием различных дополнительных примесных катионов в октаэдрических позициях).

Для разделения минералов сульфатов на группы по структурным особенностям была предложена следующая классификация (Hawthorne, 1985). Выделены следующие классы минералов: 1) изолированные кластеры; 2) цепочки; 3) слои; 4) каркасы. Согласно Hawthorne, 1985, общая формула минералов сульфатов следующая: $\text{M}_x(\text{SO}_4)_y\Phi_z$, где M = октаэдрически координированный катион, Φ = дополнительный лиганд.

Таблица 1. Кристаллографические параметры минералов гидратированных сульфатов железа.

Name Название	Формула по базе ICSD, 2017	Пространственная группа	ПЭЯ					R-value	Ссылка
			$a, \text{Å}$ $a, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Z		
Amarantite Амарантит	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P\bar{1}$							
	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P\bar{1}$	8.935 95.58	11.631 90.28	6.661 97.28	683.29	2	0.07	Giacovazzo, C. and Menchetti, S., 1969
	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P\bar{1}$	8.976 95.65	11.678 90.36	6.698 97.2	693.05	2	0.052	Suesse, P., 1968
Bilinite Билинит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$P2_1/c$	6.208 90	24.333 100.3	21.255 90	3159.02	4	?	Bol'shakov, A.P. and Ptushko, L.I., 1969
Butlerite Бутлерит	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$P2_1/m$	6.50 90	7.37 108.38	5.84 90	265.49	2	0.12	Fanfani, L. et al., 1971
Parabutlerite Парабутлерит	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$Pmnb$	7.38 90	20.130 90	7.22 90	1072.6	8	0.038	Borene, J., 1977
Copiapite Копиапит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$P\bar{1}$							
Magnesiocopiapite Магнезиокопиапит	$\text{MgFe}^{3+}_4((\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$P\bar{1}$	7.342 91.45	18.818 102.15	7.389 98.85	984.37	1	0.096	Suesse, P., 1972
Aluminocopiapite Алюминиокопиапит	$(\text{Al}_{0.59}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}^{2+}_{0.06})(\text{Fe}^{3+}_{0.89}\text{Al}_{0.11})_4 \cdot ((\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$P\bar{1}$	7.251 93.989	18.161 102.286	7.267 97.958	921.18	1	0.096	Jolly, J.H. and Foster, H.L., 1967
Zincocopiapite Цинкокопиапит	$\text{Zn}_{0.82}\text{Fe}^{2+}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$P\bar{1}$	7.35 93.83	18.16 101.5	7.20 99.37	924.26	1	?	Tu Kwangchih et al., 1964
Magnesiocopiapite Магнезиокопиапит	$(\text{Mg}_{0.59}\text{Al}_{0.32}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.04})(\text{Fe}^{3+}_{3.57}\text{Al}_{0.43}) \cdot (\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{2.28} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{19.72}$	$P\bar{1}$	7.30 91.5	18.80 102.3	7.31 98.7	967.14	1	?	Bayliss, P. and Atencio, A., 1985
Cuprocopiapite Купрокопиапит	$\text{CuFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	P1	7.34 93.88	18.19 101.5	7.28 99.38	934.68	1	?	Majzlan, J. and Michallik, R., 2007
Calcio copiapite Кальциокопиапит	$\text{CaFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	P1	7.35 85.52	18.21 103.55	7.01 100.62	895.90	1	?	Majzlan, J. and Michallik, R., 2007
Ferricopiapite Феррикопиапит	$\text{Fe}^{2+}_{0.69}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$P\bar{1}$	7.390 93.67	18.213 102.05	7.290 99.27	942.18	1	0.074	Fanfani, L. et al., 1973

Magnesiocoriparite Магнезиокопиапит	$\text{MgFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$\text{P}\bar{1}$	7.37 91.3	18.89 102.4	7.42 98.99	994.82	1	0.11	Suesse, P., 1970
Ferricoriparite Феррикопиапит	$\text{Fe}^{3+}_{4.667}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$\text{P}\bar{1}$	7.3926 93.933	18.3806 102.212	7.3361 98.900	957.23	1	0.0452	Majzlan, J. and Kiefer, B., 2006
Magnesiocoriparite Магнезиокопиапит	$\text{MgFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$\text{P}\bar{1}$	7.5515 95.49	18.601 102.71	7.446 98.71	999.45	1	?	Majzlan, J. and Kiefer, B., 2006
Ferricoriparite Феррикопиапит	$\text{Fe}^{3+}_{4.619}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$\text{P}\bar{1}$	7.3867 93.940	18.363 102.201	7.3275 98.916	954.41	1	0.126	Majzlan, J. et.al., 2006
Ferricoriparite Феррикопиапит	$\text{Fe}_{0.656} \text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$	$\text{P}\bar{1}$	14.9441 93.2390	18.3429 112.0330	11.4507 98.2800	2858.3	3	0.0439	Li Guowu et al., 2010
Coquimbite Кокимбит	$\text{Fe}^{3+}_{2-x}\text{Al}_x(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$, $x \sim 0.5$	$\text{P}3_1\text{c}$							Frost, R.L., 2014
Coquimbite (Se) Кокимбит (Se)	$(\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{Fe}^{3+}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SeO}_4)_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{P}3_1\text{c}$	11.190 90	11.190 90	17.5179 120	1899.65	2	0.042	Giester, G. and Miletich, R., 1995
Aluminocoquimbite Алюминиококимбит	$(\text{Fe}^{3+}_{1.62}\text{Al}_{0.38})(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{P}3_1\text{c}$	10.9370 90	10.9370 90	17.0813 120	1769.49	4	0.022	Demartin, F. et al., 2010
Aluminocoquimbite Алюминиококимбит	$(\text{Fe}^{3+}_{1.50}\text{Al}_{0.50})(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{P}3_1\text{c}$	10.9170 90	10.9170 90	17.0829 120	1763.19	4	0.0258	Demartin, F. et al., 2010
Aluminocoquimbite Алюминиококимбит	$(\text{Fe}^{3+}_{1.50}\text{Al}_{0.50})(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{P}3_1\text{c}$	10.9100 90	10.9100 90	17.0625 120	1758.83	4	0.0351	Demartin, F. et al., 2010
Aluminocoquimbite Алюминиококимбит	$(\text{Fe}^{3+}\text{Al})(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{P}3_1\text{c}$	10.7065 90	10.7065 90	17.3077 120	1718.17	4	0.0376	Demartin, F. et al., 2010
Aluminocoquimbite Алюминиококимбит	$\text{Fe}^{3+}_{1.5}(\text{Fe}^{3+}_{0.18}\text{Al}_{0.32})(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{P}3_1\text{c}$	10.916 90	10.916 90	17.06 120	1760.5	4	0.072	Giacovazzo, C. et al., 1970
Aluminocoquimbite Алюминиококимбит	$\text{Fe}^{3+}_{1.55}\text{Al}_{0.45}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{P}3_1\text{c}$	10.922 90	10.922 90	17.084 120	1764.92	4	0.061	Fang, J.H. and Robinson, P.D., 1970
Paracoquimbite Паракокимбит	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{R}\bar{3}\text{H}$	10.926 90	10.926 90	51.300 120	5303.6	12	0.078	Robinson, P.D. and Fang, J.H., 1971

Aluminosoquimbite Алюминиококимбит	$(\text{Fe}^{3+}_{1.47}\text{Al}_{0.53})(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{P}\bar{3}_1\text{c}$	10.9153 90	10.9153 90	17.0770 120	1762.03	4	0.119	Majzlan, J. et al., 2006
Ferroxahydroxide Феррогексагидрит	$\text{Fe}^{3+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{C}2/\text{c}$	10.08 90	7.28 98.37	24.599 90	1785.25	8	?	Vlasov, V.V. and Kuznetsov, A.V., 1962
Fibroferrite Фиброферрит	$\text{Fe}^{3+}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{R}\bar{3}\text{H}$	24.17699 90	24.17699 90	7.656 120	3875.58	18	0.076	Scordari, F., 1981
	$\text{Fe}^{3+}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{R}\bar{3}\text{H}$	24.176 90	24.176 90	7.656 120	3875.27	18	0.076	Scordari, F., 1981
Hohmannite Хохманнит	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{H}_2\text{O})_4((\text{SO}_4)_2\text{O}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{P}\bar{1}$	9.148 90.29	10.922 90.79	7.183 107.36	684.9	2	0.039	Scordari, F., 1978
Metahohmannite Метахохманит	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{O}(\text{SO}_4)_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{P}\bar{1}$	7.3484 91.684	9.7710 98.523	7.1521 86.390	506.75	2	0.0546	Scordari, F. et al., 2004
	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{O}(\text{SO}_4)_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{P}\bar{1}$	9.1428 90.5470	10.9346 90.6120	7.2168 107.3750	688.46	2	0.0285	Ventruți, G., 2015
Hydroniumjarosite Гидрониоярозит	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$							
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_{2.919}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	7.3559 90	7.3559 90	17.0186 120	797.49	3	0.0451	Majzlan, J. et al., 2004
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	7.3499 90	7.3499 90	17.0104 120	795.81	3	0.2778	Majzlan, J. et al., 2005
	$(\text{H}_3\text{O})_{0.92}\text{Fe}^{3+}_3((\text{SO}_4)_2)((\text{OH})_{5.92}(\text{H}_2\text{O})_{0.08})$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	7.3552 90	7.3552 90	16.9945 120	796.21	3	0.03671	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.1}(\text{H}_3\text{O})_{0.86})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2((\text{OH})_{5.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.04})$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	7.3521 90	7.3521 90	17.0108 120	796.3	3	0.03923	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.2}(\text{H}_3\text{O})_{0.81})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	7.3428 90	7.3428 90	17.0316 120	795.26	3	0.04098	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.35}(\text{H}_3\text{O})_{0.65})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2((\text{OH})_6)$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	7.3373 90	7.3373 90	17.1030 120	797.4	3	0.02726	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.51}(\text{H}_3\text{O})_{0.49})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	7.33009 90	7.33009 90	17.1374 120	797.43	3	0.02787	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007

	$(\text{K}_{0.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.32070 90	7.32070 90	17.1517 120	796.05	3	0.03513	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.7}(\text{H}_3\text{O})_{0.3})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.3112 90	7.3112 90	17.1792 120	795.26	3	0.03378	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.3070 90	7.3070 90	17.1916 120	794.92	3	0.03668	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.95}(\text{H}_3\text{O})_{0.05})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.30293 90	7.30293 90	17.2043 120	794.62	3	0.03289	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.87}(\text{H}_3\text{O})_{0.13})\text{Fe}^{3+}_{2.58}(\text{SO}_4)_2((\text{OH})_{4.74}(\text{H}_2\text{O})_{1.26})$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.3063 90	7.3063 90	17.0341 120	787.49	3	0.04137	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.3478 90	7.3478 90	17.0280 120	796.18	3	0.03013	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{K}_{0.84}(\text{H}_3\text{O})_{0.16})\text{Fe}^{3+}_{2.73}(\text{SO}_4)_2((\text{OH})_{5.19}(\text{H}_2\text{O})_{0.81})$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.3128 90	7.3128 90	17.1973 120	796.45	3	0.03467	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2007
	$(\text{Na}_{0.49}(\text{H}_3\text{O})_{0.51})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.33876 90	7.33876 90	16.8105 120	784.07	3	0.04902	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2008
	$(\text{Na}_{0.35}(\text{H}_3\text{O})_{0.65})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.3420 90	7.3420 90	16.8574 120	786.96	3	0.03124	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2008
	$(\text{Na}_{0.24}(\text{H}_3\text{O})_{0.76})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.34742 90	7.34742 90	16.9253 120	791.29	3	0.03549	Basciano, L.C. and Peterson, R.C., 2008
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.3470 90	7.3470 90	16.9299 120	791.42	3	0.0269	Spratt and Henry J., 2014
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.35487 90	7.35487 90	16.9983 120	796.32	3	0.099	Spratt and Henry J., 2014
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.35484 90	7.35484 90	16.9982 120	796.3	3	0.0974	Spratt and Henry J., 2014
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.35489 90	7.35489 90	16.9979 120	796.31	3	0.0897	Spratt and Henry J., 2014
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\bar{\text{R}}\bar{3}\text{m}$	7.35471 90	7.35471 90	16.9984 120	796.29	3	0.1207	Spratt and Henry J., 2014

	$\text{Na}_{0.57}(\text{H}_3\text{O})_{0.36}(\text{H}_2\text{O})_{0.07}\text{Fe}^{3+}_{2.93}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5.70} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.30}$	$\bar{R}3m$	7.3270 90	7.3270 90	16.7320 120	777.91	3	0.0162	Najorka and Jens, 2016
	$\text{Na}_{0.57}(\text{H}_3\text{O})_{0.36}(\text{H}_2\text{O})_{0.07}\text{Fe}^{3+}_{2.93}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5.70} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.30}$	$\bar{R}3m$	7.3249 90	7.3249 90	16.6575 120	774.01	3	0.0157	Najorka and Jens, 2016
Kornelite Корнелит	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/m$							
	$(\text{Fe}^{3+}_2(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{SO}_4)_3 (\text{H}_2\text{O})_{1.25}$	$P2_1/n$	14.30 90	20.12 96.8	5.425 90	1549.88	4	0.086	Robinson, P.D. and Fang, J.H., 1973
	$(\text{Fe}^{3+}_2(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{SO}_4)_3 (\text{H}_2\text{O})_{1.76}$	$P2_1/n$	14.3125 90	20.1235 96.8133	5.4310 90	1553.18	4	0.04	Ackermann, S. et al., 2009
Lausenite Лаусенит	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$P2_1/m$							
	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	$P2_1/m$	10.711 90	11.085 98.853	5.5747 90	654.01	2	0.0407	Majzlan, J. et al., 2005
Melanterite Мелантерит	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/c$	14.072 90	6.503 105.57	11.041 90	973.29	4	0.045	Baur, W.H., 1964
	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/c$	14.07 90	6.51 105.6	11.04 90	973.97	4	0.065	Baur, W.H., 1962
	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/c$	13.9969 90	6.4803 105.5960	11.0211 90	962.85	4	0.043	Fronczek, F.R. et al., 2001
	$\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)((\text{H}_2\text{O})_{6.37} (\text{H}_2\text{O})_{0.63})$	$P2_1/c$	14.0774 90	6.5039 105.604	11.0506 90	974.48	4	0.0218	Anderson, J.L. et al., 2007
	$\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/c$	14.04 90	6.502 105.81	10.952 90	961.97	4	0.088	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/c$	14.060 90	6.505 105.75	10.94390	963.27	4	0.084	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.768}\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.207})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/c$	14.071 90	6.505 105.69	10.958 90	965.63	4	0.062	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.76}\text{Cu}_{0.24})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$P2_1/c$	14.079 90	6.505 105.77	10.947 90	964.83	4	0.068	Peterson, R.C., 2003

	$(\text{Fe}^{2+}_{0.652}\text{Zn}_{0.262}\text{Cu}_{0.086})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.081 90	6.510 105.63	10.997 90	970.79	4	0.06	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.61}\text{Cu}_{0.39})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.077 90	6.497 105.81	10.949 90	963.49	4	0.064	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.606}\text{Zn}_{0.324}\text{Cu}_{0.070})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.052 90	6.496 105.61	11.026 90	969.35	4	0.084	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.558}\text{Zn}_{0.217}\text{Cu}_{0.225})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.080 90	6.498 105.65	10.955 90	965.14	4	0.061	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.482}\text{Zn}_{0.416}\text{Cu}_{0.102})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.073 90	6.510 105.62	10.954 90	966.49	4	0.06	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.353}\text{Zn}_{0.306}\text{Cu}_{0.341})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.100 90	6.518 105.76	10.886 90	962.86	4	0.068	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.344}\text{Zn}_{0.616}\text{Cu}_{0.040})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.066 90	6.506 105.58	10.938 90	964.19	4	0.058	Peterson, R.C., 2003
	$(\text{Zn}_{0.46}\text{Cu}_{0.45}\text{Fe}^{2+}_{0.09})(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	P2 ₁ /c	14.05 90	6.51 105.57	11.03 90	971.84	4	?	Liu Tiegeng, 1995
Quenstedtite Квенштедтит	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}$	P $\bar{1}$	6.184 94.18	23.600 101.73	6.539 96.27	924.35	2	0.085	Thomas, J.N. et al., 1974
Rhombochase Ромбоклаз	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	Pnma	9.724 90	18.3330 90	5.421 90	966.4	4	0.03	Mereiter, K., 1974
	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	Pnma	9.7226 90	18.2800 90	5.4270 90	964.54	4	0.135	Majzlan, J. et al., 2006
	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	Pnma	9.6870 90	18.2040 90	5.4250 90	956.66	4	0.026	Peterson, R.C. et al., 2009
	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	Pnma	9.724 90	18.333 90	5.421 90	966.4	4	0.03	Mereiter, K., 1974
Römerite Ремерит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$	P1	6.463 90.53	15.309 101.08	6.341 85.73	613.98	1	0.061	Fanfani, L. et al., 1970
	$\text{Fe}^{2+}_{0.68}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$	P1	6.448 90.14	15.248 100.93	6.307 94.12	607.19	1	0.026	Wang Qian and Li Wanmao, 1998

Rozenite Роценит	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{P2}_1/\text{n}$	5.97 90	13.64 90.43	7.98 90	649.8	4	0.195	Baur, W.H., 1960
	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{P2}_1/\text{n}$	5.979 90	13.648 90.43	7.977 90	650.92	4	0.063	Baur, W.H., 1962
Siderotil Сидеротил	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{P}\bar{1}$							
	$(\text{Fe}^{2+}_{0.73}\text{Cu}_{0.27})\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{P}\bar{1}$	6.292 82.63	10.632 110.02	6.072 105.19	367.98	2	0.057	Peterson, R.C. et al., 2003
Szomolnokite Ссомольнокит	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C2}/\text{c}$	7.075 90	7.541 116.192	7.600 90	363.84	4	0.077	le Fur, Y. et al., 1966
	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C2}/\text{c}$	7.078 90	7.549 118.65	7.773 90	364.48	4	0.051	Wildner, M. and Giester, G., 1991
	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{P}\bar{1}$	5.176 107.57	5.176 107.57	7.608 93.65	182.55	2	0.094	Giester, G. et al., 1994

1.2 ГИДРАТИРОВАННЫЕ СУЛЬФАТЫ ЖЕЛЕЗА НА МАРСЕ

Fe-содержащие сульфаты встречаются не только на Земле, но и на Марсе (Burns, 1987). Fe-сульфаты, которые образуются в достаточно кислых средах, были идентифицированы на Марсе (Bishop et al., 2009; Weitz et al., 2012). Согласно полученным ИК спектрам на Марсе широко распространены минералы, родственные кизериту, а также ссомольнокиту (Arvidson et al., 2005; Gendrin et al., 2005; Bishop et al., 2009; Murchie et al., 2009; Roach et al., 2009). Также на Марсе были идентифицированы сульфаты трехвалентного железа. Ярозит обнаружен в области Terra Meridiani (Klingelhofer et al., 2004; Morris et al., 2006). Также обнаружены феррикопианит, фиброферрит, гидроярозит, (пара)бутлерит, (пара)кокимбит, ромбоклаз и явапаит в виде желтоватых/беловатых светло-окрашенных корок, значительных по площади в кратере Гусева (Johnson et al., 2007; Lane et al., 2008; Wang and Ling, 2011). Выходы сульфатов были обнаружены в следах марсохода Спирит, и могут иметь широкое распространение по всему Марсу, хотя и погребены под слоем грунта. Помимо этого, получены данные, что мелкодисперсные взвеси на поверхности Марсе могут содержать гидратированные железосодержащие сульфатные минералы (Lane et al., 2004; Bishop et al., 2005; Binder et al., 1977; Mutch et al., 1977; Jakosky and Christensen, 1986).

Многие минералы сульфата железа присутствуют на Марсе, как и на Земле, в местах кислотного просачивания. Они образуются в результате окисления сульфидов, которые могут осаждать вторичные водные оксиды, гидроксисульфаты и сульфаты переходных металлов, и обычно приводят к образованию кислых растворов (например, Jambor et al., 2000; Jerz and Rimstidt, 2003; King and McSween, 2005). Переходные металлы в сульфатах могут быть представлены Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Cu или Zn (Jambor et al., 2000). Присутствие сульфатов Fe обычно подразумевает кислотные условия, поэтому их обнаружение на Марсе (Klingelhöfer et al., 2004; Wang et al., 2006; Morris et al., 2006; Johnson et al., 2007; Lane et al., 2008; Milliken et al., 2008; Bishop et al., 2009) может помочь в интерпретации химической среды и геологических условий на Марсе в прошлом. Fe²⁺-сульфаты обычно более хорошо растворимы в воде, чем Fe³⁺-сульфаты, и их присутствие характеризует среду с небольшим содержанием воды (и более низкий Eh-показатель). Сульфаты трёхвалентного железа образуются в зоне аэрации и указывают на окисление органических и неорганических соединений, а также на повышенную кислотность среды. Образование ромбоклаза происходит в очень сильно кислых условиях при значениях pH близкими к 0), а образование ярозита при более высоких значениях pH от 2 до 4 (Majzlan et al., 2006). Продуктом термического разложения ярозита является

явапаит (Forray et al., 2005). Дегидратация кокимбита может привести к образованию корнелита (Robinson and Fang, 1973), который может дополнительно дегидратироваться в пентагидратированный сульфат Fe^{3+} (Kong et al., 2011) или ромбоклаз (Lane et al., 2008). Было также замечено, что ромбоклаз гидратируется с образованием корнелита (Lane, 2015), что свидетельствует об обратимости реакции. Дегидратация мелантерита приводит к образованию розенита, который широко распространен на Земле (Kubisz, 1960; Kossenbergh and Cook, 1961; Jambor et al., 2000). С течением времени в сухой среде розенит может дополнительно дегидратироваться до ссомольнокита (Bolshakov and Ptushko, 1971). Существует множество других примеров того, как конкретная среда и физико-химическая обстановка влияет на валовую химию.

Окисление Fe^{2+} в кислых растворах происходит как правило без участия биоты, но также может происходить биогенно благодаря присутствию окисляющих бактерий, таких как *Thiobacillus ferrooxidans* (Lazaroff et al., 1982). Сульфаты Fe^{3+} понижают температуру замерзания соляных растворов (Chevrier and Altheide, 2008). Идентификация тех или иных сульфатов Fe^{3+} на Марсе может опосредованно иметь значение для моделирования и прогноза существования тех или иных форм жизни на Марсе в прошлом (а может быть и сегодня). Минералы сульфаты железа характеризуются конкретными значениями кислотности среды для образования каждого из них.

1.3 РЁМЕРИТ – ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ



Рёмерит – редкий минерал жёлто-коричневого цвета с стекляннным блеском, твёрдостью 3 - 3½, плотностью 2.174 г/см³, неровным изломом и весьма совершенной спайностью по {010} и {001}. Встречается в зонах окисления, развивается по пириту. Минерал растворим в воде. Параметры элементарной ячейки указаны в таблице 1. Рёмерит открыт в 1852 г. немецким геологом, Фридрихом Адольфом Рёмером. Описание рёмерита сделано по работе Fanfani, L. et al., 1970.

Структура рёмерита, спроектированная вдоль оси *a* приведена на рисунке 1.

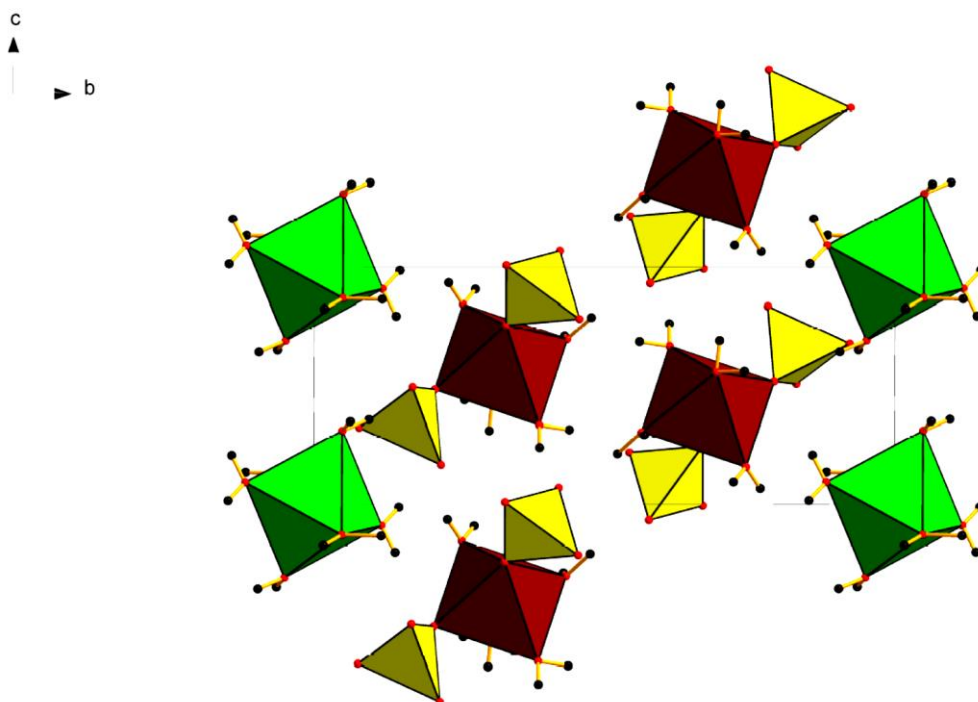


Рисунок 1. Кристаллическая структура рёмерита (Зелёные октаэдр = Fe²⁺, коричневые октаэдр = Fe³⁺, жёлтые тетраэдр = SO₄²⁻).

В элементарной ячейке рёмерита присутствуют два независимых катиона железа: один из них Fe²⁺, второй - Fe³⁺; 2 позиции серы; 15 атомов кислорода и 14 атомов водорода.

Катионы Fe²⁺ окружены октаэдрически атомами кислорода. Двухвалентное железо координируется шестью молекулами воды (рис. 2) на среднем расстоянии 2.109 Å, отдельные расстояния находятся между 2.076 Å и 2.141 Å.

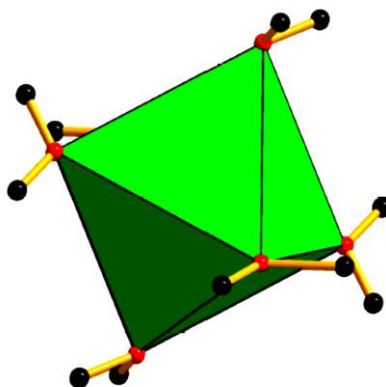


Рисунок 2. Катион Fe²⁺, окружённый 6 молекулами воды.

Сульфатные группы имеют нормальное тетраэдрическое окружение.

Катион Fe^{3+} координируется четырьмя молекулами воды и двумя атомами кислорода, принадлежащими к различным группам SO_4^{2-} . Полученный кластер $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$ имеет цис-конфигурацию лигандов в октаэдре. Расстояния между Fe^{3+} и кислородами молекул воды находятся в диапазоне 2.023-2.047 Å (среднее значение: 2.033 Å); два атома кислорода связаны более короткими расстояниями: 1.945 и 1.933 Å (рис. 3).

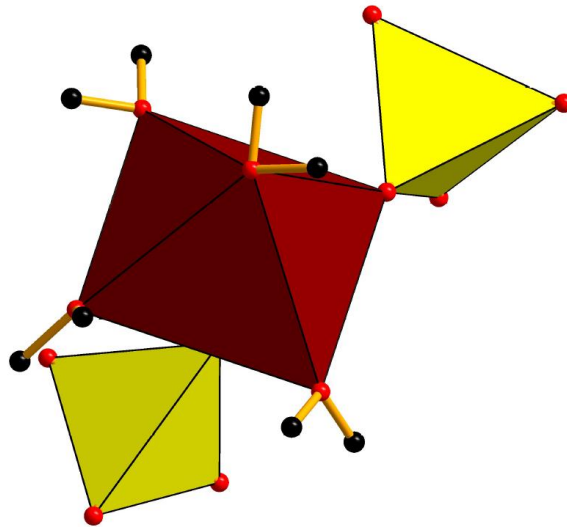
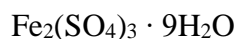


Рисунок 3. Октаэдр Fe^{3+}O_6 , образованный 4 кислородами молекул воды и 2 кислородами тетраэдров SO_4^{2-} .

Структура рёмерита состоит из изолированных $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ октаэдров, расположенных в вершинах элементарной ячейки и двух $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$ групп..

1.4 КОКИМБИТ – ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ



Кокимбит – минерал фиолетового цвета со стекляннным блеском, твёрдостью $2\frac{1}{2}$, плотностью 2.11 г/см^3 , неровным изломом и весьма совершенной по $\{10\bar{1}0\}$ и несовершенной по $\{10\bar{1}1\}$ спайностью (Fang and Robinson, 1971). Минерал назван по местонахождению в провинции Кокимбо, Чили. Встречается в зонах окисления, развивается по пириту. Минерал растворим в воде. Параметры элементарной ячейки

указаны в таблице 1. Кокимбит открыт в 1841 г. Августом Брейтауптом. Дальнейшее описание кокимбита сделано по работе Fang and Robinson, 1971.

Структура кокимбита, спроектированная вдоль оси c , показана на рисунке 4.

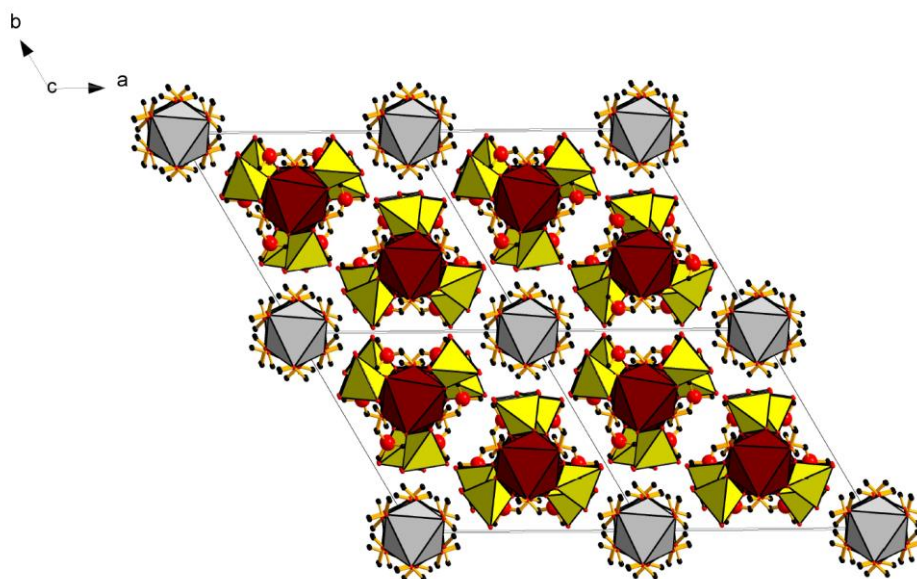


Рисунок 4. Структура кокимбита (октаэдр Fe^{3+}O_6 = коричневый, тетраэдр SO_4 = жёлтый, O = красные сферы, H = черные сферы, октаэдры с примесью алюминия выделены светло-серым).

Структура кокимбита, спроектированная вдоль оси *a*, показана на рисунке 5.

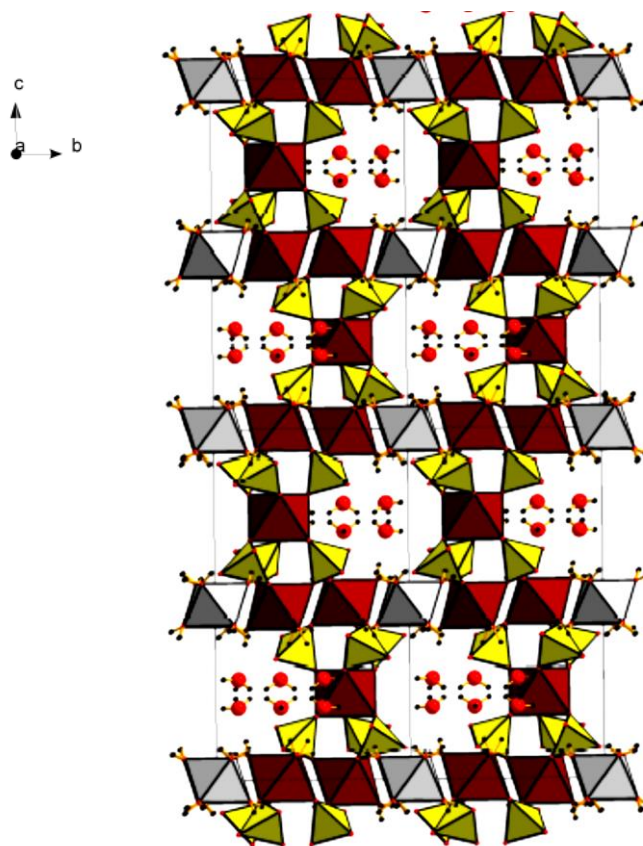


Рисунок 5. Структура кокимбита (октаэдр Fe^{3+}O_6 = коричневый, тетраэдр SO_4 = жёлтый, O = красные сферы, H = черные сферы, октаэдры с примесью алюминия выделены светло-серым)..

В структуре кокимбита можно выделить три типа комплексов: 1. Кластеры, сложенные октаэдрами Fe^{3+} и тетраэдрами $(\text{SO}_4)^{2-}$; 2. Изолированные октаэдры с Al и Fe^{3+} , окружённые шестью молекулами H_2O каждый; 3. Комплексы из свободных молекул воды по форме, напоминающие бензольные кольца.

1.5 ФЕРРИКОПИАПИТ – ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ



Феррикопиаптит – минерал жёлто-оранжевого, зеленовато-жёлтого цвета с матовым блеском, твёрдостью $2\frac{1}{2}$ - 3, плотностью от 2,08 до 2,17 г/см³, неровным, раковистым изломом и весьма совершенной по {010} и несовершенной по $\{\bar{1}01\}$ спайностью. Обычно феррикопиаптит встречается в виде чешуйчатых агрегатов или мелкозернистых инкрустаций. Назван минерал по месторождению Копиапо, Чили. Феррикопиаптит это также вторичный минерал, образующийся при окислении пирита в

аридных условиях разных типов пород. Минерал растворим в воде (Fanfani et al., 1973). Параметры элементарной ячейки указаны в таблице 1. Минерал кристаллизуется в триклинной сингонии. Дальнейшее описание феррикопиапита сделано по работе Fanfani et al., 1973.

Основными комплексами в структуре копиапита являются:

1. Цепочки, образованные тетраэдрами SO_4 и октаэдрами $Fe(OH)_2(H_2O)_4$;
2. Изолированные октаэдры $FeO_3(H_2O)_3$;
3. Молекулы воды, не связанные непосредственно с катионами и способствующие образованию сложной системы водородных связей.

Структура феррикопиапита, спроектированная вдоль оси c , показана на рисунке 6.

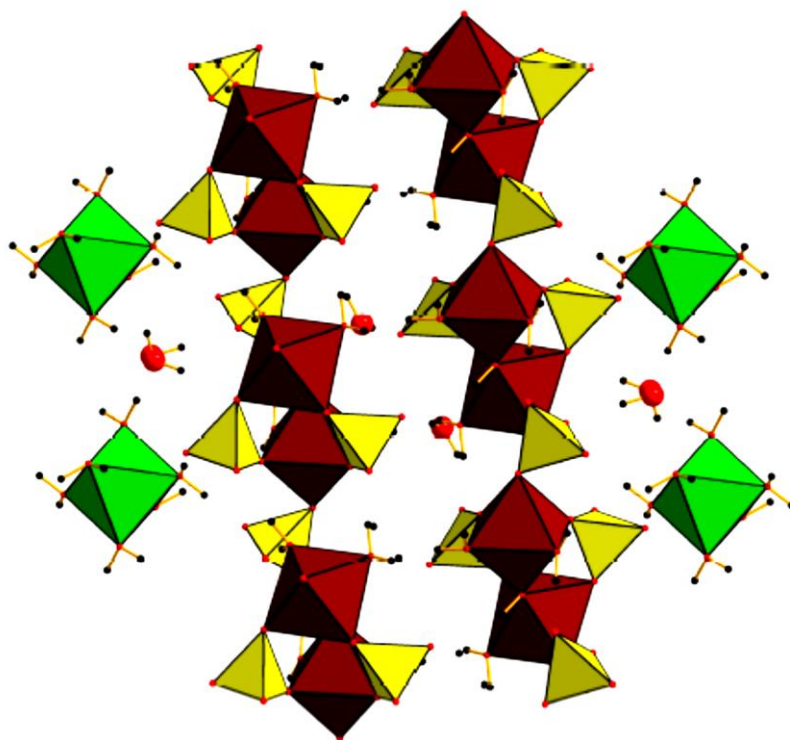


Рисунок 6. Структура феррикопиапита (октаэдр $FeO_3(H_2O)_3$ = коричневый, тетраэдр SO_4 = жёлтый, O = красные сферы, H = черные сферы,).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы рёмерита, кокимбита и феррикопиапита были отобраны на месторождении Алькапарроса в пустыне Атакама, Чили во время экспедиции в 2016 г.

д.г.-м.н. О.И. Сийдра. Образцы были упакованы в стретч-плёнку для избежания контактов с внешней средой до начала выполнения исследований.

2.1 МЕСТОРОЖДЕНИЕ АЛЬКАПАРРОСА

Шахта Алькапарроса находится на западной стороне Серро-Алькапарроса, примерно в 3 километрах к юго-западу от железнодорожной станции Серритос-Байос на пути из Антофагасты в Лапас, Боливия (Vandy, 1938).

Рудная и жильная минералогия в серноколчеданном месторождении Алькапарроса представлена халькопиритом, пиритом и магнетитом со следами пирротина, молибденита и арсенопирита. Рудник Алькапарроса производит 4000 тонн руды, сложенной вышеобозначенными минералами, в день.

Окисление минералов происходит в чрезвычайно сухих условиях. Уровень грунтовых вод глубокий, дожди редки (примерно раз в 10 лет). Некоторые сульфаты растворяются и повторно осаждаются в чрезвычайно кислых обстановках.

Координаты месторождения Алькапарросса следующие: 22° 38' 23" ю.ш., 69° 9' 3" з.д. (рис. 7).



Рисунок 7. Расположение месторождения Алькапарроса на карте.

На месторождении Алькапарросса установлена следующая последовательность залегания сульфатов железа сверху вниз: ярозит, парабутлерит, копиаптит, метавольтин, ферринатрит, кокимбит, рёмерит, галотрихит, смольнокит. По составу минералов можно сделать вывод, что степень их основности уменьшается с глубиной (Vandy, 1938).

В данной работе исследованы образцы трёх минералов из месторождения Алькапаросса. На рисунке 8 представлен агрегат из этих минералов: кокимбит, рёмерит и феррикопиапит.

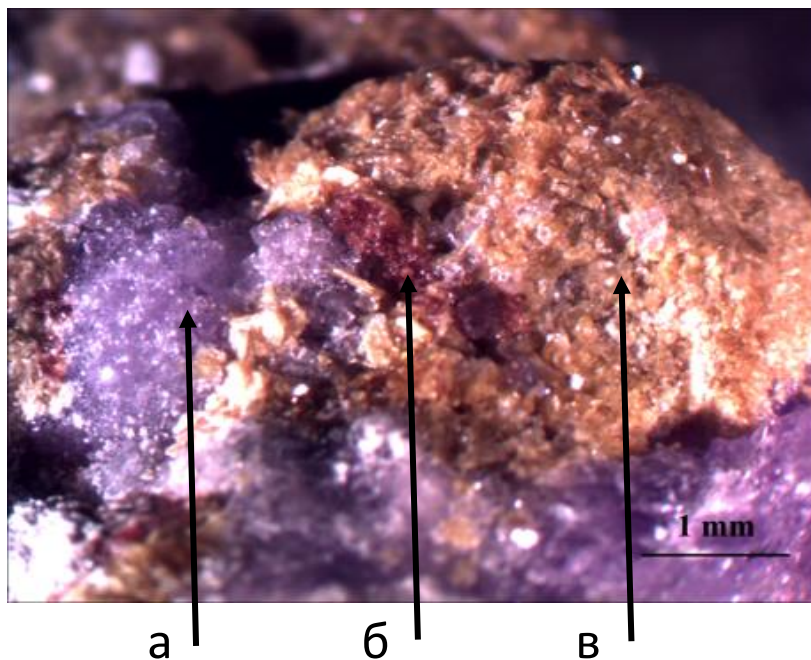


Рисунок 8. Фотография типичного образца исследуемых минералов: а) кокимбит, б) рёмерит и в) феррикопиапит.

2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении исследований в данной работе использовались следующие методы: оптическая микроскопия, монокристалльная рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная (ИК) спектроскопия, порошковая рентгенография, порошковая терморентгенография, термогравиметрия (ТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК).

2.2.1 ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Минералы рёмерит, кокимбит и феррикопиапит неустойчивы на воздухе, поэтому отбор проб проводился непосредственно перед началом каждого эксперимента. Каждая проба представлена мономинеральной фракцией, в которую отобраны минеральные зерна под бинокляром и из которой минеральные сростки и кристаллы с инородными включениями. Для рентгенофазового анализа, терморентгенографии и ИК-спектроскопии получены порошки минералов истиранием в агатовой ступке.

Цветные изображения и отбор мономинеральных фракций выполнен с использованием микроскопа с системой регистрации, модели S6D, фирмы “Leica Microsystems” (рис. 9).



Рисунок 9. Фотография микроскопа S6D, фирма “Leica Microsystems” (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ).

2.2.2 МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Массив экспериментальных данных получен на монокристалльном дифрактометре Bruker SMART APEX II с анодом MoK α при 50 кВ/0.6 мА (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ) (рис. 10). Данные проинтегрированы с использованием программного комплекса Bruker APEX (Bruker, 2017). Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов. Уточнение структур сделано с помощью программы SHELXL (Sheldrick 2015). Визуализация кристаллических структур выполнена с использованием программы Diamond 3.2 (Putz, Brandenburg 2014).

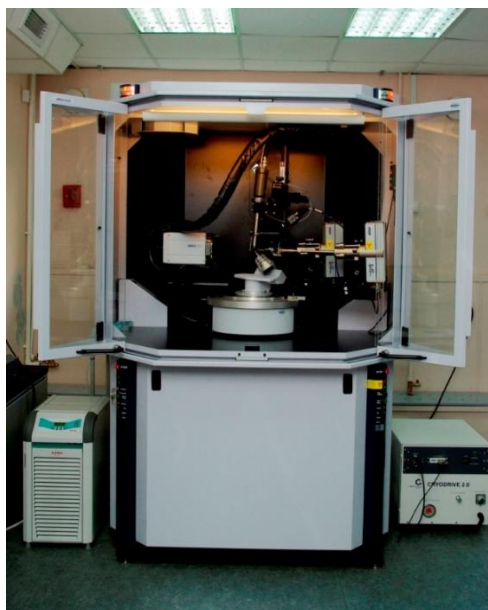


Рисунок 10. Фотография монокристалльного дифрактометра “Карра APEX DUO” Bruker (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ).

2.2.3 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Определение качественного химического состава рёмерита, кокимбита и феррикопипита проведено в ресурсном центре «Микроскопии и микроанализа» СПбГУ при помощи настольного растрового электронного микроскопа-микроанализатора ТМ 3000 (НИТАСНИ, Япония) (рис. 11). Чистые зёрна каждого минерала закреплены на графитовом скотче. Измерения проводились при силе тока 20–30 нА, ускоряющем напряжении 20 кВ и диаметре электронного пучка 1–5 мкм.



Рисунок 11. Фотография настольного растрового электронного микроскопа-микроанализатора ТМ 3000 (НИТАСНИ, Япония) (РЦ «Микроскопии и микроанализа» СПбГУ).

2.2.4 ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектроскопические исследования осуществлены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 (рис. 12). Измерения проведены при комнатной температуре в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ и разрешении 4 см^{-1} . Приготовление образца проводилось по стандартной методике: минерал в виде порошка массой 1,5 мг тщательно перемешивался с 200 мг порошка KBr. Смесь спрессована в тонкую таблетку. Обработка данных выполнена при помощи пакета программ OPUS.



Рисунок 12. Фотография ИК Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ).

2.2.5 ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Рентгенографические исследования выполнялись для анализа результатов отдельных серий экспериментов:

- 1) растворение и перекристаллизация
- 2) дегидратация и последующая гидратация

Первичная идентификация фаз осуществлена с помощью пакета программ PDXL. Количественный анализ каждой рентгенограммы выполнен в программе Topas 4 (Bruker, 2014).

Первая серия съемок выполнена с использованием настольного дифрактометра Miniflex (анод – Co, $2\theta = 5-75^\circ$).



Рисунок 13. Фотография порошкового дифрактометра Rigaku “Miniflex II” (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ).

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО РАСТВОРИМОСТИ И ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИДРАТИРОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА

Подготовлена порошкообразная проба минерала массой 0,5 грамм. Выполнены эксперименты с различными растворителями: 1) вода; 2) вода и H_2SO_4 ; 3) изопропиловый спирт. Подробное описание каждого эксперимента представлены в таблице 2. Пробы помещались в отдельные лабораторные стаканы и заливались 10 мл. одного из растворителей. Стакан устанавливался на магнитную мешалку.

Таблица 2. Эксперименты по растворимости и перекристаллизации.

растворитель					
вода		вода + H_2SO_4		изопропиловый спирт	
<i>t</i>	<i>добавлено</i>	<i>t</i>	<i>добавлено</i>	<i>t</i>	<i>добавлено</i>
0 мин	$H_2O = 12$ мл	0 мин	$H_2O = 12$ мл	0 мин	спирт = 25 мл
30 мин	$H_2O = 4$ мл	10 мин	$H_2SO_4 = 0.5$ мл	2.5 часа	$t = +15^{\circ}C$
30 мин	$H_2O = 4$ мл	0 мин	-	16 часов	$t = +20^{\circ}C$
30 мин	$H_2O = 4$ мл	15 мин	$H_2O = 12$ мл	30 мин	$t = +30^{\circ}C$
30 мин	-	15 мин	$H_2O = 12$ мл	30 мин	$t = +40^{\circ}C$
13.5 часов	$H_2O = 4$ мл	15 мин	$H_2O = 12$ мл	30 мин	$t = +50^{\circ}C$
40 мин	$H_2O = 28$ мл	15 мин	$H_2O = 12$ мл	30 мин	$t = +60^{\circ}C$
30 мин	-	15 мин	$H_2O = 12$ мл	30 мин	-
3 часа	р-р доведён до кипения	15 мин	$t = +40^{\circ}C$		-
3.5 часа	-	17 часов	-		-

Полученные растворы частично были вылиты на часовые стекла (диаметром 15 см) и накрыты крышкой для достижения медленной скорости испарения и выпадения крупных кристаллитов, достаточных для выполнения рентгенофазового анализа.

Эксперименты по дегидратации всех трех изучаемых минералов осуществлялись посредством поэтапного нагрева поликристаллических образцов в печи до $t = +350^{\circ}\text{C}$.

Полностью прогретые и дегидратированные образцы были использованы для экспериментов по выявлению возможного феномена обратимой гидратации. Дегидратированный препарат устанавливался на бесфоновую кремневую кювету (с добавлением гексана для равномерного распределения пробы по пластине). Кювета с образцом помещалась в эксикатор с 250 мл дистиллированной воды на дне. В эксикаторе устанавливалась постоянная влажность в пределах 90%. Влажность во время экспериментов контролировалась с помощью гигрометра и термометра СЕМ DT - 625. Были получены рентгенограммы вещества, подвергнутого нахождению во влажной среде в течение 5, 20, 80, 140, 200 минут и 21 часа.

2.2.6 ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ

Рентгенофазовый анализ порошков минералов при различных температурах был выполнен в вакууме на дифрактометре высокого разрешения Rigaku «Ultima IV» (рис. 14).



Рисунок 14. Фотография дифрактометра Rigaku «Ultima IV» (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ).

Первичная идентификация фаз осуществлена с помощью пакета программ PDXL. Количественный анализ каждой рентгенограммы выполнен в программе Toras 4 (Bruker, 2014). Условия экспериментов для каждого минерала описаны ниже.

Рёмерит

Для низко- и высокотемпературного исследования порошкообразная проба минерала была закреплена на медной подложке с равномерным выравниванием по поверхности при помощи добавления гексана. Исследование выполнено в интервале температур от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$.

Для последующего исследования при более высоких температурах поликристаллический агрегат был установлен на платиновую подложку также с равномерным выравниванием по поверхности при помощи добавления гексана. Следующие интервалы: 1) от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+110^{\circ}\text{C}$; 2) от $+110^{\circ}\text{C}$ до $+740^{\circ}\text{C}$.

Кокимбит

Терморентгенографическое исследование кокимбита выполнено следующим образом. Поликристаллический агрегат равномерно был выравнен по поверхности платиновой подложки с добавлением гексана. Следующие температурные интервалы использовались: 1) от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+175^{\circ}\text{C}$; 2) от $+175^{\circ}\text{C}$ до $+500^{\circ}\text{C}$; 3) от $+500^{\circ}\text{C}$ до $+550^{\circ}\text{C}$; 4) от $+550^{\circ}\text{C}$ до $+650^{\circ}\text{C}$. Параметры элементарной ячейки на разных температурах уточнены методом наименьших квадратов. Основные коэффициенты тензора теплового расширения определены с использованием линейной аппроксимации температурных зависимостей в программе *ThetaToTensor*.

Феррикопанит

Для низкотемпературного исследования порошкообразная проба минерала закреплена на медной подложке с помощью паратона. Исследование выполнено в интервале температур от -150°C до $+250^{\circ}\text{C}$. Для высокотемпературного исследования порошкообразная проба минерала закреплена на платиновой подложке с помощью гексана. Исследование включало следующие этапы нагрева образца: 1) от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+110^{\circ}\text{C}$; 2) от $+110^{\circ}\text{C}$ до $+740^{\circ}\text{C}$.

2.2.7 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Комплексный термический анализ выполнен на установке NETZSCH STA 429 CD (рис. 15) (Институт химии силикатов РАН). Масса навесок составляла 7 мг.

Измерения выполнены со скоростью нагрева 5 °С / мин в интервале температур от +25°С до +400°С и со скоростью 10°С/мин в интервале от +400°С до +740°С.



Рисунок 15. Фотография установки STA 429 CD, “NETZSCH” (Институт химии силикатов РАН)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1 РЁМЕРИТ

3.1.1 МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Кристаллическая структура рёмерита из месторождения Алькапаросса расшифрована в пространственной группе $P-1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 6.3359(17) \text{ \AA}$, $b = 6.4123(18) \text{ \AA}$, $c = 15.230(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.045(6)^\circ$, $\beta = 90.389(6)^\circ$, $\gamma = 100.592(6)^\circ$, $V = 606.58(30) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ ($R_1 = 0.032$). Структура уточнена с использованием программного пакета SHELX (Sheldrick, 2015). Длины связей приведены в таблице 3. Координаты атомов и параметры теплового смещения приведены в таблице 4.

Таблица 3. Длины связей в кристаллической структуре рёмерита (Å).

Fe1—O7	1.9434(12)	S1—O6	1.4593(11)
Fe1—O1	1.9505(11)	S1—O10	1.4710(12)
Fe1—O5	2.0045(11)	S1—O2	1.4725(11)
Fe1—O9	2.0300(12)	S1—O7	1.5036(11)

Fe1—O4	2.0350(11)	<S1—O>	1.4766
Fe1—O3	2.0395(12)		
		S2—O11	1.4586(12)
Fe2—O15	2.0871(14) × 2	S2—O12	1.4690(12)
Fe2—O14	2.1204(15) × 2	S2—O8	1.4778(12)
Fe2—O13	2.1243(13) × 2	S2—O1	1.5000(11)
		<S2—O>	1.4764

Описание структуры

В элементарной ячейке рёмерита присутствуют два независимых катиона железа: один из них Fe^{2+} , второй – Fe^{3+} ; 2 позиции серы; 15 атомов кислорода и 14 атомов водорода.

Ионы Fe^{2+} окружены октаэдрически атомами кислорода. Двухвалентное железо координируется шестью молекулами воды на среднем расстоянии 2.109 Å, отдельные расстояния находятся в промежутке 2.076 Å и 2.141 Å. Сульфатные группы демонстрируют стандартное тетраэдрическое окружение.

Катион Fe^{3+} координируется четырьмя молекулами воды и двумя атомами кислорода, принадлежащими к различным группам SO_4^{2-} . Полученный кластер $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$ имеет цис-конфигурацию лигандов в октаэдре. Расстояния $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ находятся в диапазоне 2.023-2.047 Å (среднее значение: 2.033 Å); два атома кислорода от сульфатных групп связаны более короткими связями: 1.945 и 1.933 Å.

Структура рёмерита состоит из изолированных $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ октаэдров (рис. 16а), расположенных в восьми вершинах элементарной ячейки и двух $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$ групп (рис. 16б). Таким образом, формула рёмерита следующая: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4. Координаты атомов и параметры теплового смещения (\AA^2) в кристаллической структуре ремерита.

<i>Атом</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.59783(3)	0.34226(3)	0.18045(2)	0.00774(7)	0.00686(9)	0.00836(9)	0.00161(6)	0.00081(5)	0.00031(6)
Fe2	0	0	1/2	0.01062(11)	0.01115(12)	0.01059(12)	0.00232(9)	0.00106(8)	-0.00118(9)
S1	0.90857(5)	0.76358(5)	0.11375(2)	0.00866(11)	0.00626(12)	0.00893(13)	0.00163(9)	0.00060(9)	-0.00018(10)
S2	0.36528(5)	0.59571(5)	0.33273(2)	0.00862(11)	0.00819(13)	0.00921(13)	0.00200(9)	0.00109(9)	-0.00025(10)
O1	0.48750(17)	0.43416(18)	0.29310(7)	0.0156(4)	0.0124(4)	0.0114(4)	0.0067(3)	0.0045(3)	0.0001(3)
O2	1.01553(16)	0.95214(17)	0.16862(7)	0.0105(4)	0.0078(4)	0.0167(5)	0.0006(3)	-0.0011(3)	-0.0030(3)
O3	0.44630(16)	0.03626(17)	0.19183(7)	0.0102(4)	0.0089(4)	0.0155(5)	-0.0003(3)	-0.0002(3)	0.0020(3)
O4	0.84712(16)	0.26005(18)	0.24641(8)	0.0107(4)	0.0120(4)	0.0169(5)	0.0043(3)	-0.0008(3)	-0.0006(4)
O5	0.33946(17)	0.38370(18)	0.11184(7)	0.0153(4)	0.0150(5)	0.0137(5)	0.0083(4)	-0.0047(3)	-0.0031(4)
O6	1.06498(17)	0.64147(18)	0.07764(7)	0.0160(4)	0.0141(5)	0.0124(5)	0.0083(4)	0.0039(3)	0.0002(4)
O7	0.75928(17)	0.62866(17)	0.17241(8)	0.0148(4)	0.0093(4)	0.0168(5)	-0.0010(3)	0.0053(3)	0.0021(4)
O8	0.49710(16)	0.81093(17)	0.33114(8)	0.0121(4)	0.0092(4)	0.0160(5)	-0.0005(3)	-0.0018(3)	0.0007(4)
O9	0.70186(18)	0.22460(18)	0.06473(7)	0.0184(4)	0.0114(4)	0.0118(4)	0.0050(3)	0.0059(3)	0.0015(3)
O10	0.78024(18)	0.82758(18)	0.04299(7)	0.0188(4)	0.0139(5)	0.0124(5)	0.0071(4)	-0.0045(4)	-0.0005(4)
O11	0.3209(2)	0.54103(19)	0.42296(8)	0.0287(6)	0.0154(5)	0.0111(5)	0.0085(4)	0.0086(4)	0.0027(4)
O12	0.16821(17)	0.58622(19)	0.28005(8)	0.0102(4)	0.0157(5)	0.0223(6)	0.0023(3)	-0.0050(4)	-0.0032(4)
O13	0.3099(2)	0.1140(2)	0.45109(10)	0.0208(5)	0.0156(5)	0.0330(7)	-0.0005(4)	0.0133(5)	-0.0027(5)
O14	-0.1320(3)	0.2472(3)	0.44792(10)	0.0588(10)	0.0357(8)	0.0218(7)	0.0352(8)	0.0203(6)	0.0135(6)
O15	-0.0911(2)	-0.1824(3)	0.38231(10)	0.0153(5)	0.0523(10)	0.0283(7)	0.0149(6)	-0.0083(5)	-0.0266(7)

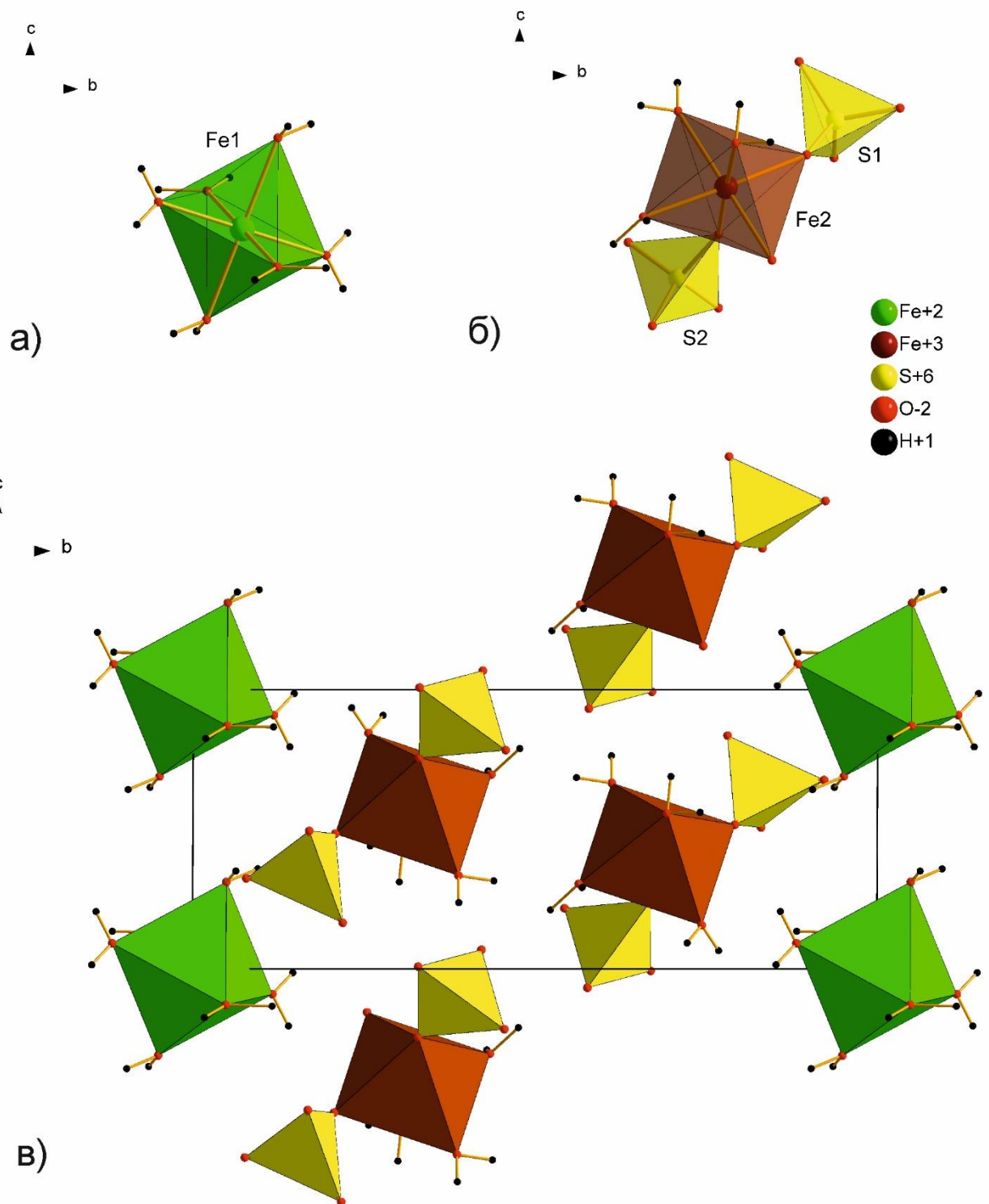


Рисунок 16. Кристаллическая структура рёмерита. а) Октаэдр $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; б) Кластер $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$; в) Общая проекция кристаллической структуры рёмерита вдоль оси a (комментарии в тексте).

3.1.2 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнен качественный анализ химического состава образца рёмерита. На рисунке 17 представлена фотография кристалла рёмерита в обратно-отражённых электронах с указанием точки падения пучка электронов (Spectrum 1). Получен спектр химических элементов в данной точке (рис. 18). Рёмерит из месторождения Алькапаросса является сульфатом двух- и трёхвалентного железа и не содержит значительных примесей.

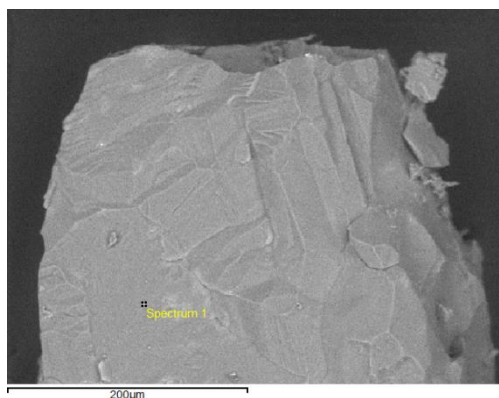


Рисунок 17. Фотография кристалла рёмерит в обратно-отражённых электронах на СЭМ.

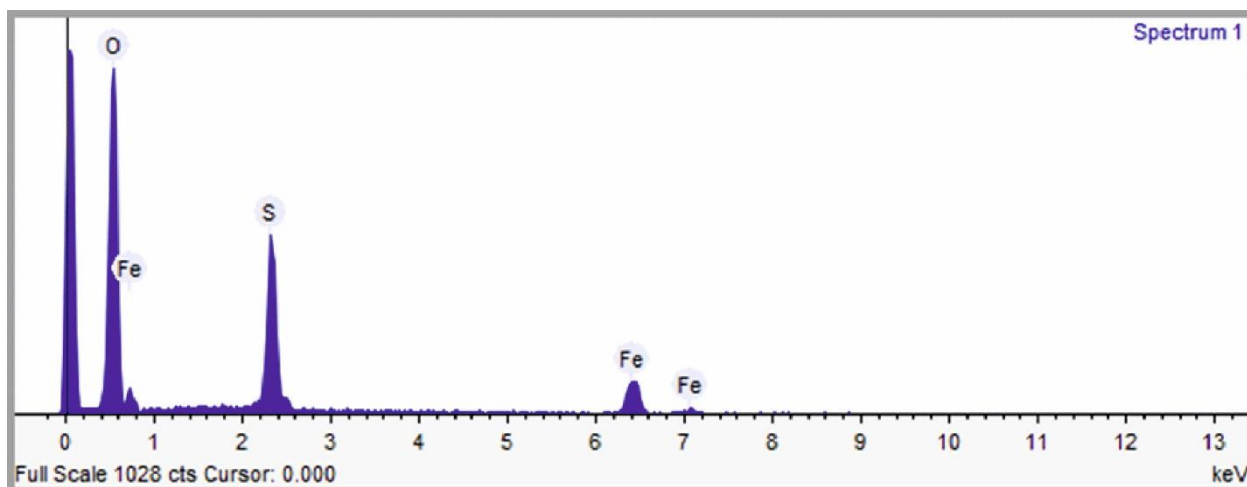


Рисунок 18. Спектр химических элементов в образце рёмерита (СЭМ).

3.1.3 ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный спектр образца рёмерита (рис. 20) содержит 2 области, в которых проявляются колебания сульфатной группы, связи металл-кислород и водород-кислород.

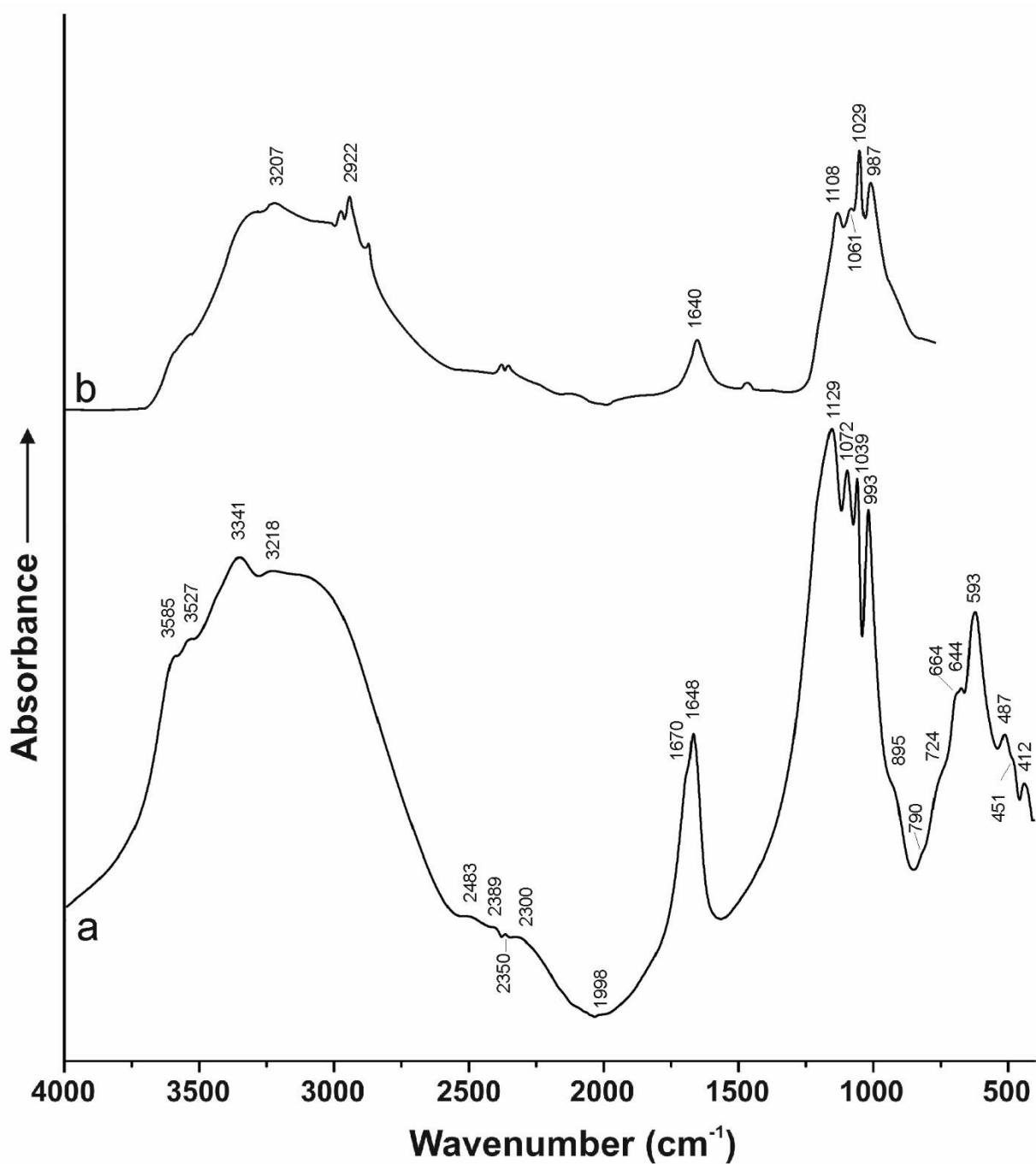


Рисунок 20. ИК-спектр рёмерита из Алькапаросса (а) и спектры по литературным данным (b) (Majzlan, 2011).

На спектре рёмерита из Алькапароссы демонстрируются характерные колебания для молекул H_2O при 1670 и 1648 cm^{-1} . Есть три интенсивные полосы, соответствующие $\nu_3\text{SO}_4$, при 1129, 1072 и 1039 cm^{-1} . Сильная полоса ν_1 регистрируется при 993 cm^{-1} , а три ν_4 наблюдаются при 664 (плечо), 644 и ~ 593 cm^{-1} . Полоса ν_2 проявляется при 487 и 451(плечо) cm^{-1} .

Большое количество перекрывающихся полос в интервале от 1200 до 900 см^{-1} не позволяет их достоверное разделение и надежную идентификацию сульфатных и гидроксильных колебаний.

Таблица 5. Полосы поглощения сравниваемых данных (см^{-1}) и соответствующие им колебательные моды в рёмерите.

Данная работа	Majzlan, 2011	Соотнесение
3585		O-H
3527		O-H
3341		O-H
3218	3207	O-H
2483	-	?
2389	-	?
2350	-	?
2300	-	?
1998	-	?
1670	-	H-O-H
1648	1640	H-O-H
1129	1108	S-O / M-O-H
1072	1061	S-O / M-O-H
1039	1029	S-O / M-O-H
993	987	S-O / M-O-H
895	-	?
7990	-	?
724	-	?
664	-	S-O
644	-	S-O
593	-	S-O
487	-	S-O
451	-	S-O
412	-	?

3.1.4 ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Выполнен эксперимент по растворению и перекристаллизации рёмерита. Следуя методике, описанной в экспериментальной части исследования, пробу минерала удалось растворить только с использованием серной кислоты. В простой дистиллированной воде и в изопропиловом спирте растворение пробы не произошло. Из

полученного раствора через 12 дней выпали кристаллы, с которых снята рентгенограмма (рис. 21).

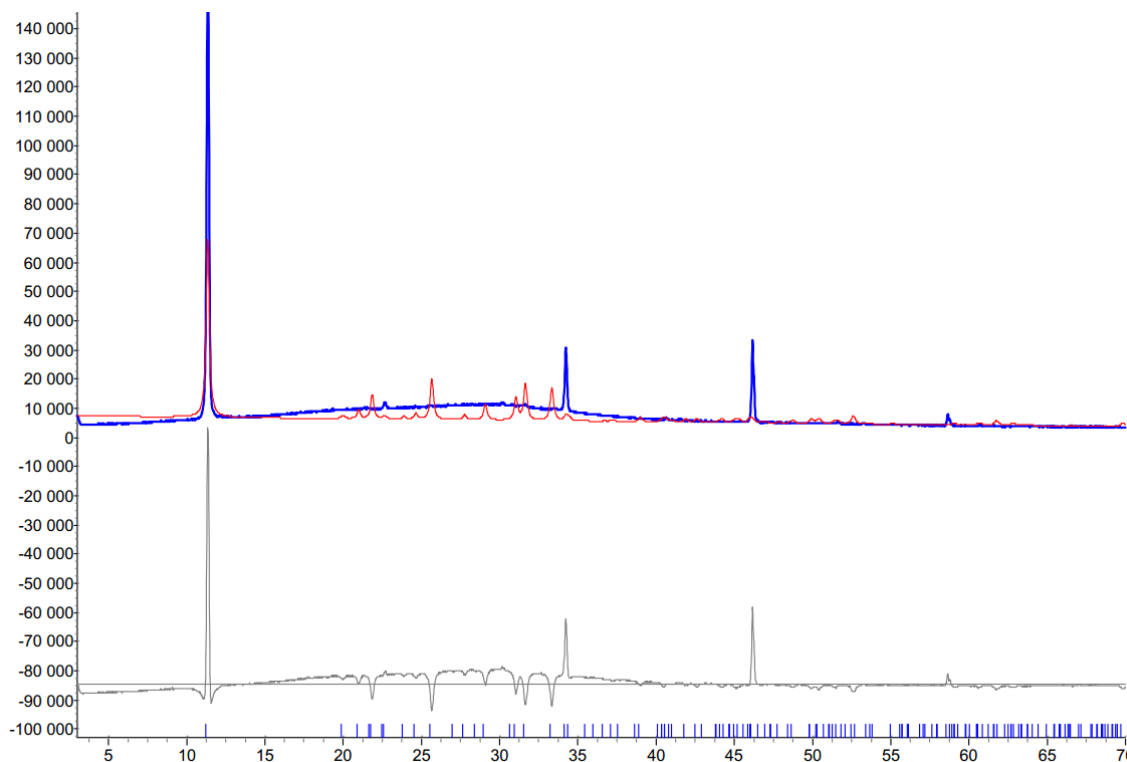


Рисунок 21. Рентгенограмма кристаллов после рекристаллизации рёмерита.

Рентгенограмма соответствует ромбоклазу, что говорит о полной перекристаллизации рёмерита в ромбоклаз в сильнокислых кислых средах.

3.1.5 ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ

Выполнено терморентгенографическое исследование рёмерита при низких и высоких температурах в вакууме. Низкотемпературное исследование показало, что исходная фаза рёмерита устойчива до $t = +85^{\circ}\text{C}$. С повышением температуры вещество аморфизуется. Высокотемпературное исследование выявило, что пики рёмерита исчезают при $t = +90^{\circ}\text{C}$. В интервале от $+90^{\circ}\text{C}$ до $+230^{\circ}\text{C}$ вещество становится аморфным. От $+245^{\circ}\text{C}$ до $+545^{\circ}\text{C}$ пики на рентгенограммах отвечают безводному сульфату железа – микасаиту. При $t = +560^{\circ}\text{C}$ образуется гематит.

Цвет вещества за время эксперимента изменился с коричневого (рёмерит) на желтовато-серый (микасаит) и затем на красно-коричневый (гематит) (рис. 22).

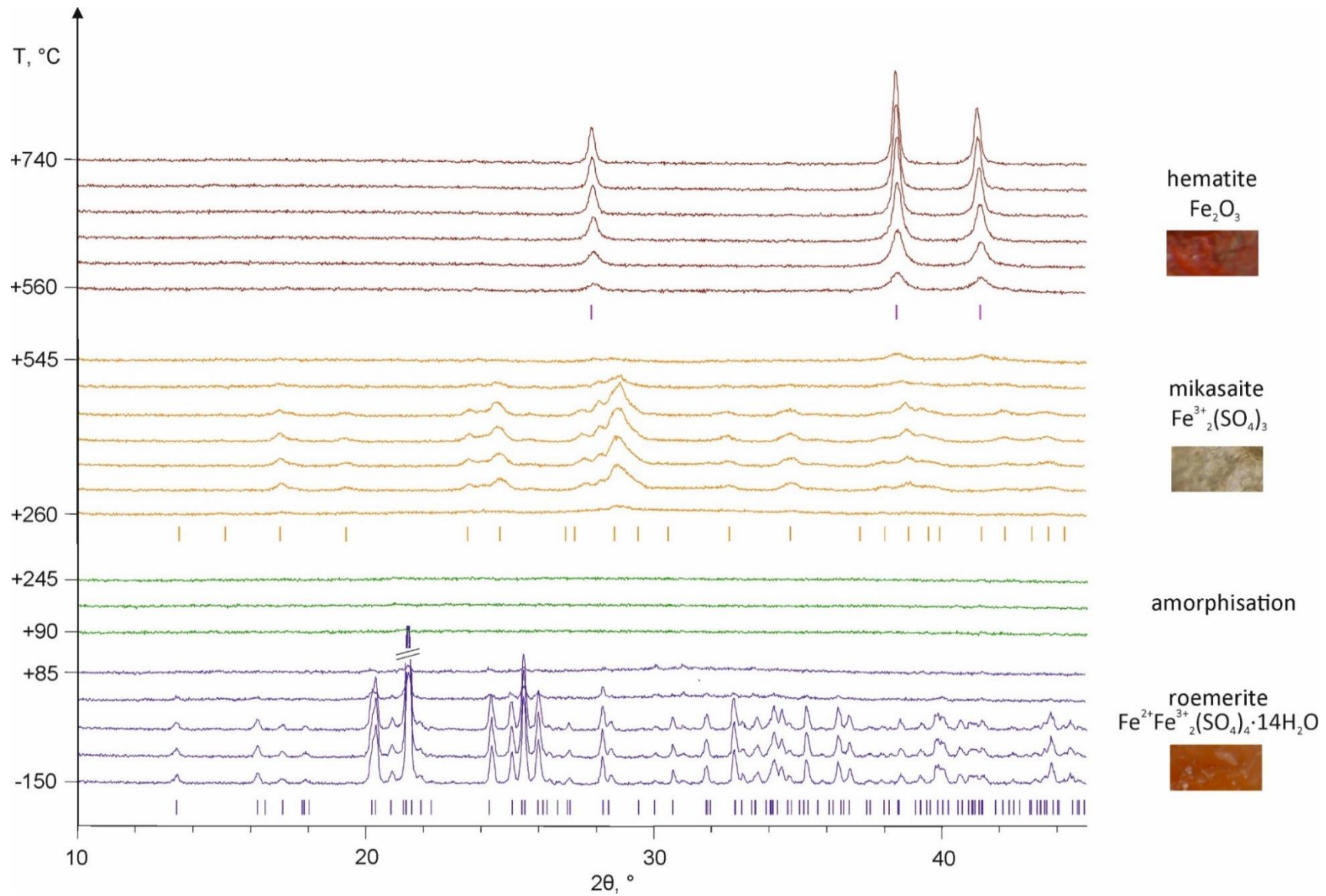


Рисунок 22. Терморентгенограмма рёмерита.

3.1.6 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Выполнен комплексный термоанализ образца рёмерита. На рисунке 23 изображены кривые ТГ и ДСК рёмерита. Внизу справа указаны рассчитанные формулы вещества в каждой ступени дегидратации.

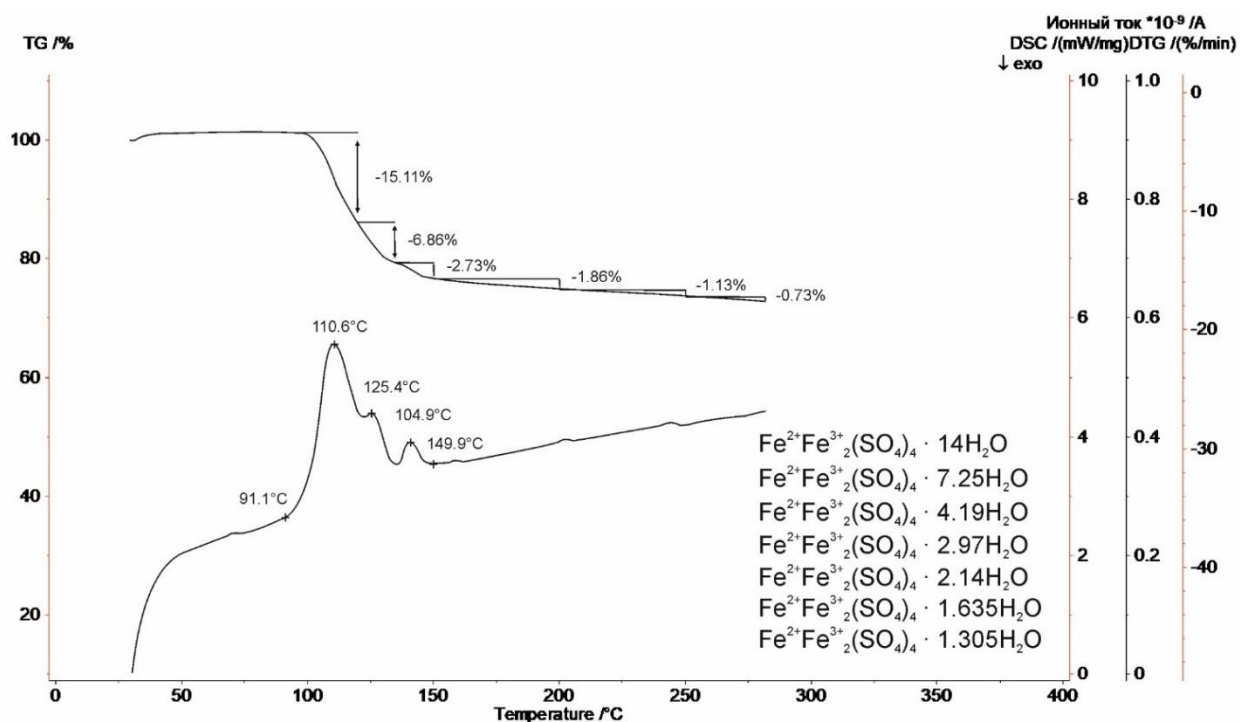


Рисунок 23. Кривые ТГ и ДСК свежего образца рёмерита.

Минерал рёмерит устойчив до $t = +91.1$ °С. При последующем нагревании наблюдаются 6 ступеней дегидратации. Съёмка оборвана в связи со сбоем оборудования.

На рисунке 24 представлены фотографии, на которых зафиксирована окраска образца рёмерита до начала эксперимента и по его окончании ($t = +275$ °С), что соответствует микасаиту, согласно данным порошковой терморентгенографии.

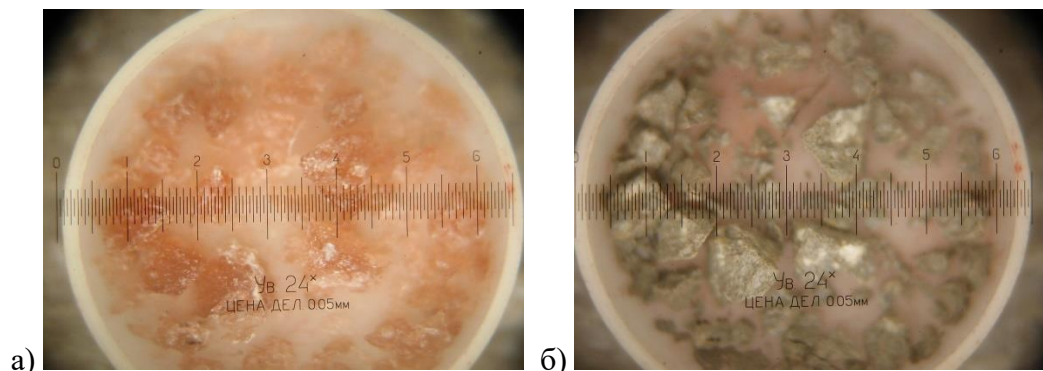


Рисунок 24. Фотографии рёмерита до начала эксперимента (а) и при $t = +275\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

На рисунке 25 приведены кривые ТГ и ДСК восстановленного образца рёмерита. Эта часть кривых до $t = +400\text{ }^{\circ}\text{C}$ получена путём нагрева со скоростью $5^{\circ}/\text{мин}$. Количество ступеней дегидратации увеличивается до 7 в сравнение с дегидратацией свежего образца, нагретого лишь до $t = +275\text{ }^{\circ}\text{C}$.

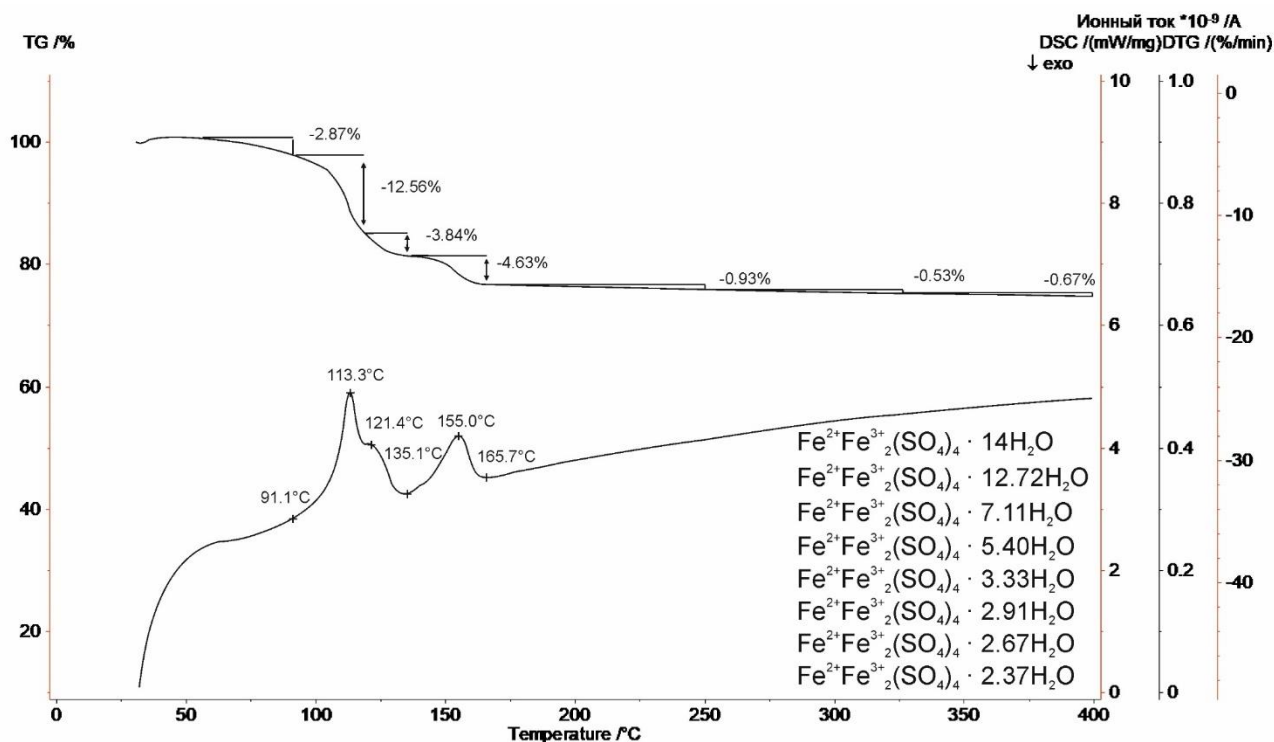


Рисунок 25. Кривые ТГ и ДСК восстановленного образца рёмерита.

На рисунке 26 представлено сравнение кривых ДСК рёмерита: а – свежий образец; б – рекристаллизованный образец, после практически полной дегидратации. Наблюдается сдвиг третьей ступени дегидратации. После восстановления структуры вода уходит позже, и количество энергии, затраченное на процесс, уменьшается.

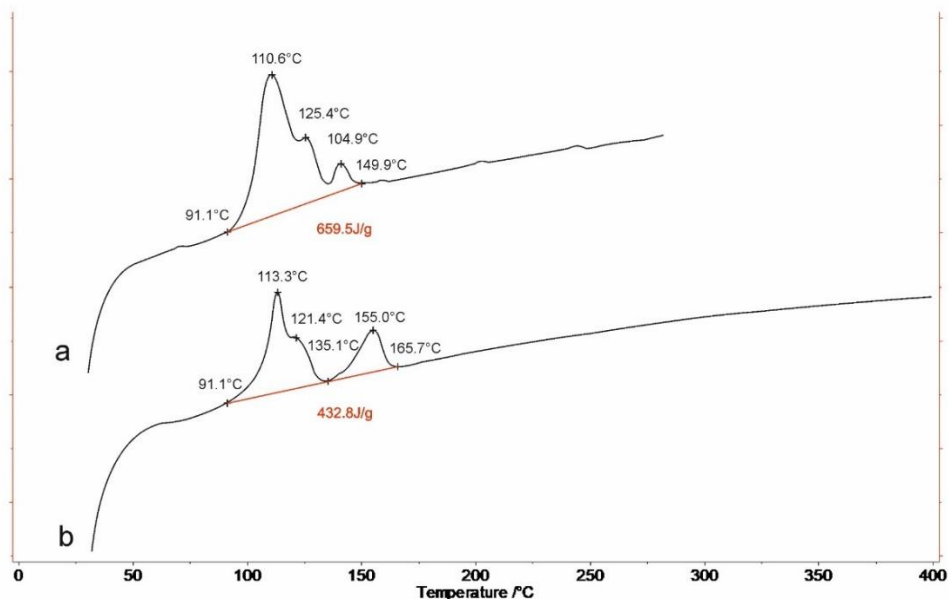


Рисунок 26. Кривые ДСК рёмерита: а – свежий образец; б – образец, восстановивший структуру после дегидратации. Красным обозначены границы расчёта затраченной энергии на дегидратацию вещества.

Термоанализ восстановленного образца рёмерита выполнен до $t = +740$ °С. Начиная с $t = +400$ °С скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$. На рисунке 27 представлены кривые ТГ и ДСК полного термоанализа восстановленного образца рёмерита. Внизу справа указаны рассчитанные формулы вещества в процессе десульфатизации.

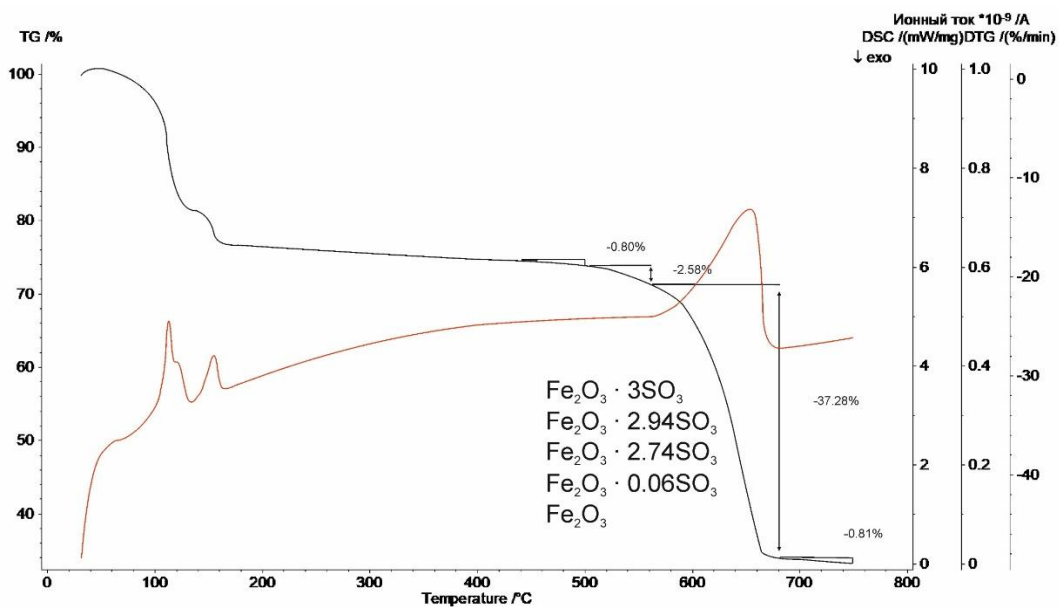


Рисунок 27. Кривые ТГ и ДСК полного термоанализа восстановленного образца рёмерита.

Термоанализ согласуется с результатами терморентгена: с увеличением температуры происходит дегидратация и уход сульфат-иона из структуры минерала.

На рисунке 28 представлены фотографии восстановленного образца рёмерита после 60 часов на воздухе и продукта нагрева рёмерита до $t=+740\text{ }^{\circ}\text{C}$ (гематит).

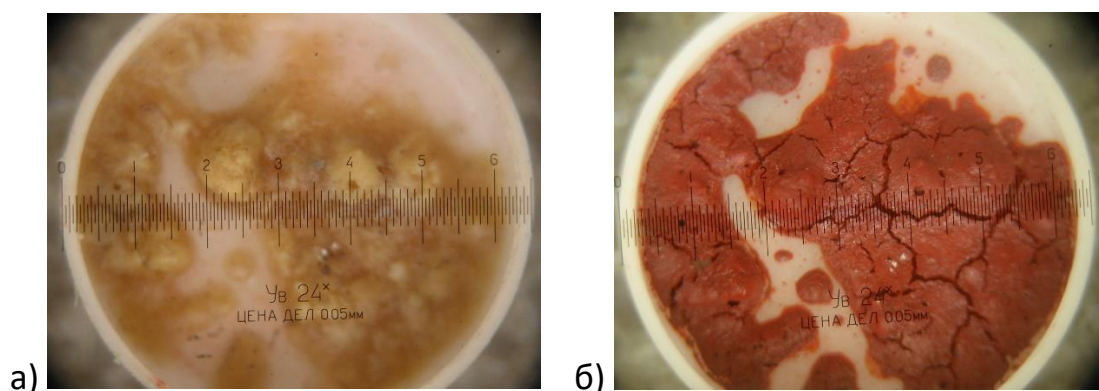


Рисунок 28. Фотографии восстановленного образца рёмерита после 60 часов на воздухе и продукта нагрева рёмерита до $t=+740\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2 КОКИМБИТ

3.2.1 МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Кристаллическая структура кокимбита из месторождения Алькапаросса расшифрована в пространственной группе $R\text{-}31c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10.9292(5)\text{ \AA}$, $c = 17.0854(8)\text{ \AA}$, $V = 1767.39(18)\text{ \AA}^3$, ($R_1 = 0.04$). Координаты атомов кристаллической структуры кокимбита, опубликованные в работе (Demartin et al., 2010), использованы в качестве начальных данных, и структура кокимбита из месторождения Алькапаросса уточнена с использованием программного пакета SHELX (Sheldrick, 2015). Уточнены заселённости трёх позиций катионов, обозначенный на рисунке 29 общей проекции структуры как M1, M2 и M3. Длины связей приведены в таблице 6. Координаты атомов и параметры теплового смещения приведены в таблице 7.

Таблица 6. Длины связей в кристаллической структуре кокимбита (\AA).

Al1 Fe1—Ow5	$1.8983(11) \times 2$	S1—O1	1.4625(13)
Al1 Fe1—Ow5	$1.8983(16) \times 2$	S1—O2	1.4555(9)
Al1 Fe1—Ow5	$1.8983(10) \times 2$	S1—O3	1.4877(12)
		S1—O4	1.4881(8)
Fe2 Al2—O4	$2.0024(11) \times 2$	<S1—O>	1.4735
Fe2 Al2—O4	$2.0024(9) \times 2$		
Fe2 Al2—O4	$2.0024(13) \times 2$	Ow5—H1	0.81(3)

		Ow5—H2	0.87(2)
Fe3 Al3—O3	1.9766(9)	Ow6—H31	0.83(2)
Fe3 Al3—O3	1.9766(10)	Ow6—H32a	0.85(4)
Fe3 Al3—O3	1.9766(14)	Ow6—H32b	0.73(5)
Fe3 Al3—Ow7	2.0029(11)	Ow7—H4	0.80(3)
Fe3 Al3—Ow7	2.0029(12)	Ow7—H5	0.83(2)
Fe3 Al3—Ow7	2.0030(18)		

Описание структуры

Важной особенностью кристаллической структуры кокимбита является наличие трёх неэквивалентных октаэдрически координированных позиции катионов. Одна из них (M1) является изолированным кластером иона алюминия (с некоторой долей железа), окружённого шестью молекулами воды. Вторая (M2) позиция координируется исключительно сульфат-ионами. Третья (M3) – соединяется через сульфат-ионы со второй и дополнительно окружена тремя молекулами H₂O.

Вторая структурная особенность – геометрическое расположение этих кластеров, которое создаёт «каналы», занятые молекулами воды. Свободные H₂O-группы изображены на рисунке 29(в) с тремя атомами водорода, так как одна позиция (H31) заселена полностью, а вторая разупорядочена (H32a и H32b) так, что заселённость каждой позиции 0,5.

В целом, структура кокимбита состоит из изолированных [M1³⁺(H₂O)]³⁺-октаэдров (рис. 29а), расположенных в восьми вершинах элементарной ячейки и на середине каждого ребра, кластеров [M2³⁺ M3³⁺²(SO₄)₆(H₂O)₆]³⁻, образованные двумя октаэдрами M3, одним октаэдром M2 и шестью SO₄-тетраэдрами, соединённые в единый кластер через вершины (рис. 29б), и свободных H₂O-групп, расположенных в «каналах» между железосульфатными кластерами. Таким образом, формула кокимбита из Алькапаросса выглядит следующим образом: (Fe³⁺_{1.53}Al_{0.47})_{Σ2}(SO₄)₃ · 9H₂O.

Таблица 7. Координаты атомов и параметры теплового смещения (\AA^2) в кристаллической структуре кокимбита.

<i>Атом</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₂₃</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₁₂</i>
M1*	0	0	0	0.0107(2)	0.0107(2)	0.0168(3)	0.00535(10)	0.00000	0.00000
M2**	1/3	2/3	1/4	0.00931(11)	0.00931(11)	0.01191(18)	0.00466(6)	0.00000	0.00000
M3***	2/3	1/3	0.00250(2)	0.01646(10)	0.01646(10)	0.01427(14)	0.00823(5)	0.00000	0.00000
S1	0.24462(3)	0.41494(3)	0.12308(2)	0.01359(13)	0.01086(12)	0.01592(13)	0.00534(10)	-0.00064(10)	-0.00219(10)
O1	0.31827(9)	0.34537(9)	0.09112(6)	0.0193(4)	0.0187(4)	0.0323(5)	0.0105(4)	-0.0002(4)	-0.0093(4)
O2	0.10828(10)	0.31091(10)	0.15499(6)	0.0172(4)	0.0177(4)	0.0233(5)	0.0037(3)	0.0032(3)	0.0000(3)
O3	0.21977(10)	0.4941(1)	0.06018(5)	0.0224(5)	0.0185(4)	0.0196(4)	0.0083(4)	-0.0039(3)	0.0018(3)
O4	0.33570(9)	0.51601(9)	0.18452(5)	0.0187(4)	0.0150(4)	0.0181(4)	0.0090(3)	-0.0041(3)	-0.0051(3)
Ow5	0.16582(11)	0.07036(11)	0.06190(6)	0.0218(5)	0.0153(4)	0.0301(5)	0.0080(4)	-0.0089(4)	-0.0018(4)
Ow6	0.44916(14)	0.11610(14)	0.20990(7)	0.0306(6)	0.0262(6)	0.0313(6)	0.0103(5)	0.0033(5)	-0.0026(5)
Ow7	0.57206(13)	0.16227(12)	0.07119(7)	0.0386(6)	0.0272(5)	0.0277(6)	0.0207(5)	0.0147(5)	0.0114(4)
H1	0.188(3)	0.029(3)	0.0933(13)	0.0107(2)	0.0107(2)	0.0168(3)	0.00535(10)	0.00000	0.00000
H2	0.220(2)	0.157(3)	0.0756(13)	0.0107(2)	0.0107(2)	0.0168(3)	0.00535(10)	0.00000	0.00000
H31	0.372(3)	0.041(3)	0.2095(14)	0.00931(11)	0.00931(11)	0.01191(18)	0.00466(6)	0.00000	0.00000
H32a	0.507(4)	0.101(3)	0.235(2)	0.00931(11)	0.00931(11)	0.01191(18)	0.00466(6)	0.00000	0.00000
H32b	0.431(4)	0.162(4)	0.232(2)	0.01646(10)	0.01646(10)	0.01427(14)	0.00823(5)	0.00000	0.00000
H4	0.594(2)	0.103(2)	0.0749(14)	0.01646(10)	0.01646(10)	0.01427(14)	0.00823(5)	0.00000	0.00000
H5	0.530(2)	0.149(2)	0.1134(14)	0.01359(13)	0.01086(12)	0.01592(13)	0.00534(10)	-0.00064(10)	-0.00219(10)

* – заселённость позиции $\text{Al}_{0.84}\text{Fe}_{0.16}$; ** – заселённость позиции $\text{Fe}_{0.96}\text{Al}_{0.04}$; *** – заселённость позиции $\text{Fe}_{0.96}\text{Al}_{0.04}$.

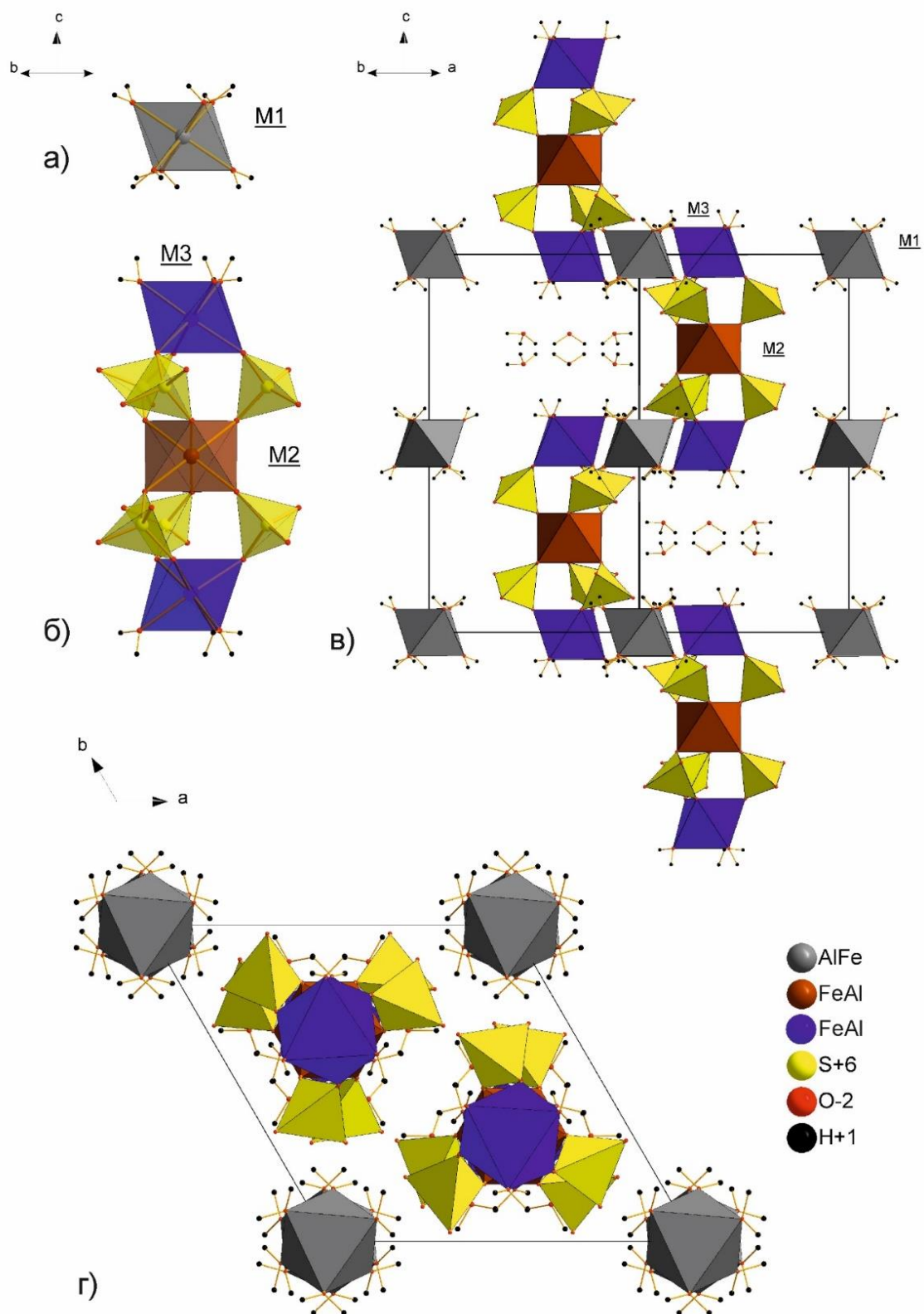


Рисунок 29. Кристаллическая структура кокимбита. а) Кластер $[M1^{3+}(H_2O)_3]^+$; б) кластер $[M2^{3+} M3^{3+}_2(SO_4)_6(H_2O)_6]^{3-}$; в) Общая проекция кристаллической структуры кокимбита; г) Общая проекция кристаллической структуры кокимбита вдоль оси c (комментарии в тексте).

3.2.2 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнен качественный анализ химического состава образца кокимбита. На рисунке 30 представлена фотография кристалла кокимбита в обратно-отражённых электронах с указанием точки падения пучка электронов (Spectrum 1). Получен спектр химических элементов в данной точке (рис. 31) и химический состав без анализа лёгких элементов (табл. 13). Кокимбит из месторождения Алькапаросса является сульфатом трёхвалентного железа с примесью алюминия (количественно определенной рентгеноструктурным анализом).

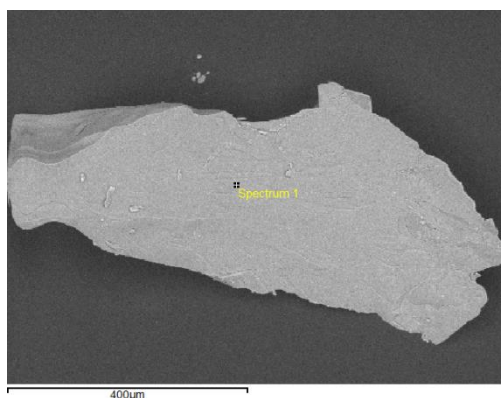


Рисунок 30. Фотография кристалла кокимбита в обратно-отражённых электронах на СЭМ.

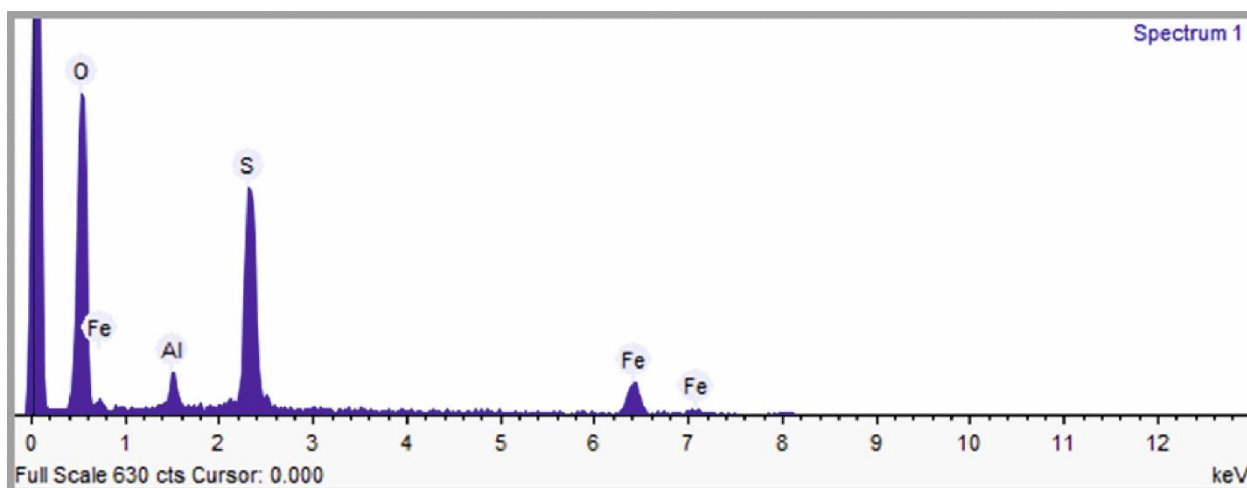


Рисунок 31. Спектр химических элементов в образце кокимбита (СЭМ).

3.2.3 ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный спектр образца кокимбита (рис. 32) демонстрирует 2 области спектра, в которых проявляются колебания сульфатных групп, связи металл-кислород и водород-кислород.

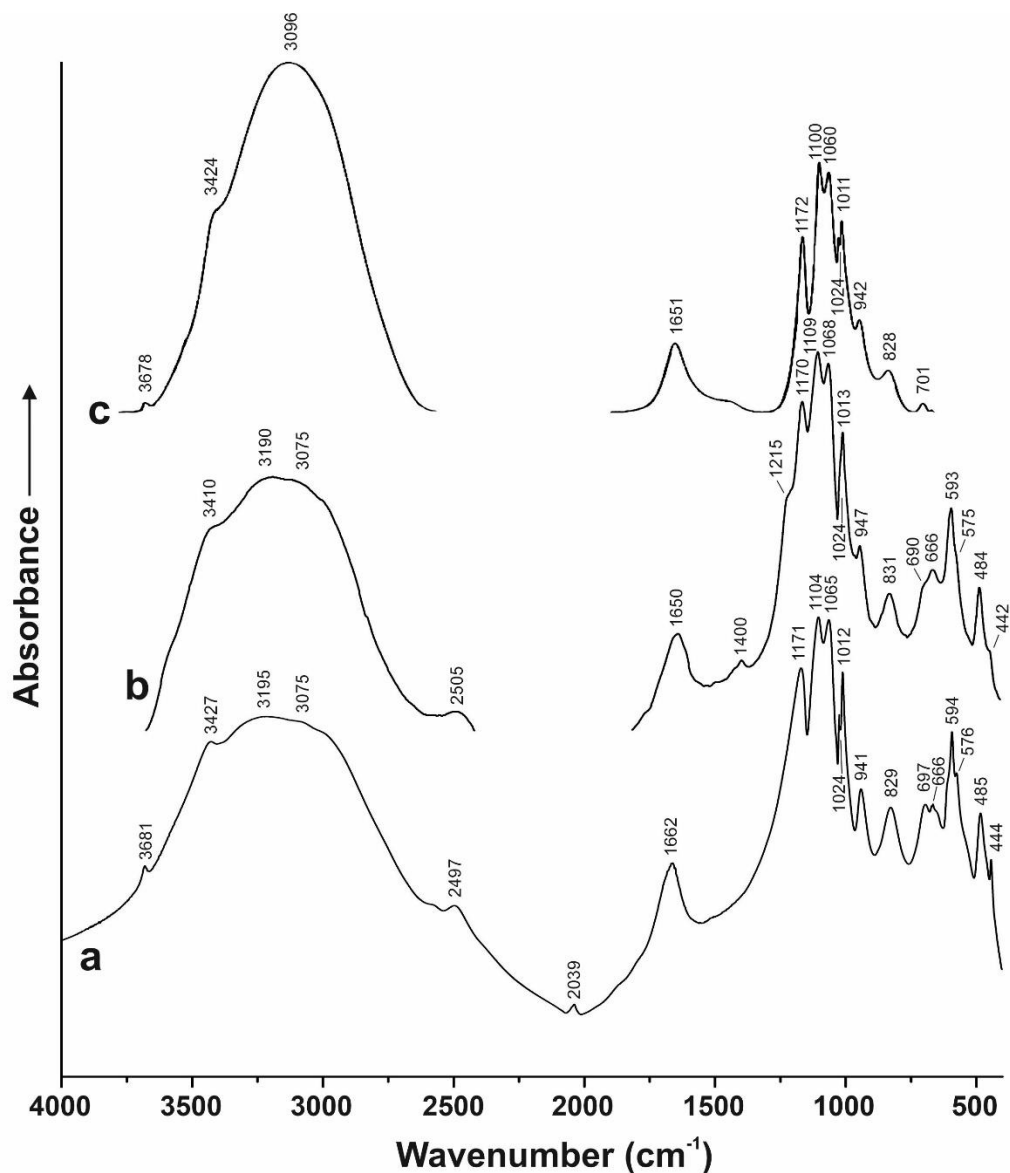


Рисунок 32. ИК-спектр изученного образца кокимбита из Алькапаросса (а) и спектры по литературным данным: (b) – ИК-спектр образца кокимбита из Cerro Pintados, Tamarugal Pampa, Iquique province, Tarapacá region, Chile (Chukanov, 2014) и (c) ИК-спектр образца кокимбита из Javier Ortega mine, Lucanas Province, Peru (Frost et al., 2014).

Полученный ИК-спектр кокимбита (рис. 32а) сопоставлен с опубликованными данными по Chukanov, 2014 (рис. 32b; образец из Cerro Pintados, Tamarugal Pampa, Iquique province, Tarapacá region, Chile), и по Frost et al., 2014 (рис. 32c; образец из Javier Ortega mine, Lucanas Province, Peru). В таблице 14 приведены полосы сравниваемых образцов (в см⁻¹) и предполагаемая интерпретация.

Интересной особенностью полученного спектра является полоса 2039 см⁻¹. Эта полоса является одной из характерных полос поглощения HSO₄⁻, на основании чего можно сделать предположение о слабом протонировании группы SO₄²⁻ в структуре кокимбита. Это относительно редкая полоса в спектрах сульфатных минералов. Одним из примеров подобного протонирования наблюдается в минерале калиокальцит KCu₂(SO₄)₂[(OH)(H₂O)] (Pekov et al., 2014).

Таблица 8. Полосы поглощения в исследованном образце кокимбита и сравнение с литературными данными (см⁻¹).

Данная работа	Chukanov, 2014	Frost et al., 2014	Предполагаемая интерпретация
444	442w		v ₂ SO ₄ ²⁻
485	484		v ₂ SO ₄ ²⁻
576sh	575sh		?
594	593		v ₄ SO ₄ ²⁻
666	666		v ₄ SO ₄ ²⁻
697	690sh	701	v ₄ SO ₄ ²⁻
829	831	828	возможно, наложенные колебания
941	947	942	либрационная мода молекул H ₂ O
1012s	1013s	1011	v ₁ SO ₄ ²⁻
1024	1024	1024	v ₁ SO ₄ ²⁻
1065s	1068s	1060	v ₃ SO ₄ ²⁻
1104s	1109s	1100	v ₃ SO ₄ ²⁻
1171s	1170s	1172	v ₃ SO ₄ ²⁻
	1400w		?
1662	1650	1651	O–H
2039w			O–H групп HSO ₄ ⁻
2497w	2505w		O–H
3075sh	3075sh	3096	O–H
3195	3190		O–H
3427w	3410	3424	O–H
3681w		3678	O–H

3.2.4 ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Растворение и перекристаллизация

Выполнен эксперимент по растворению и перекристаллизации кокимбита. Следуя методике, описанной в экспериментальной части исследования, пробу минерала удалось растворить только с использованием серной кислоты. В простой дистиллированной воде и в изопропиловом спирте растворение пробы не произошло. Из полученного раствора через 12 дней выпали кристаллы в виде “ёжиков” (рис. 33).

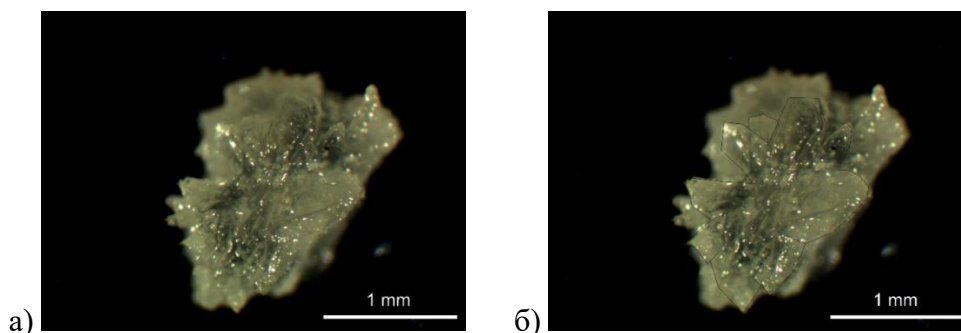


Рисунок 33. Фотографии “ёжиков” (а – необработанное фото; б – фото с выделенными отдельными кристаллами).

Рентгенофазовый анализ перекристаллизованного вещества показал, что материал состоит из двух фаз: ромбоклаз (73,17%) и алюноген (26,83%) (рис. 34).

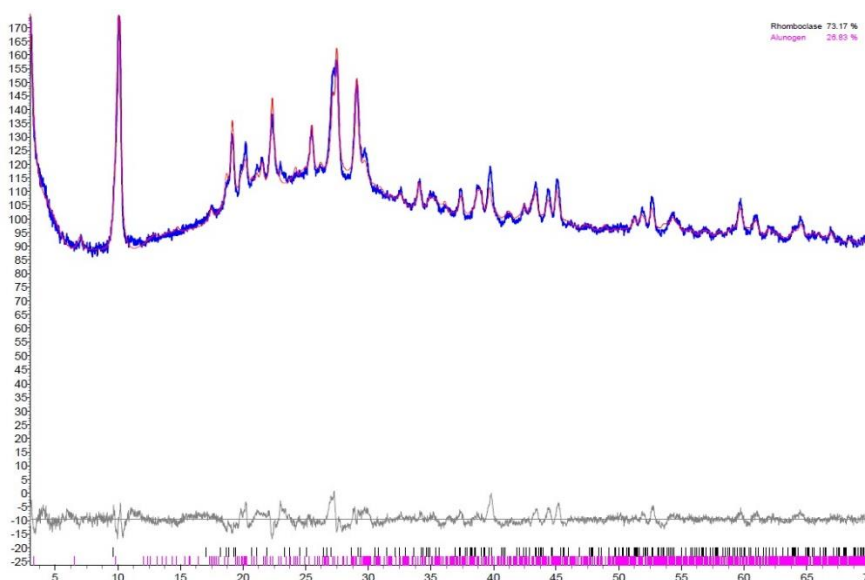


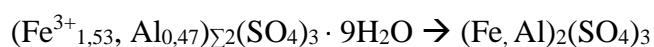
Рисунок 34. Обработка съёмки “ёжиков” в программе Topas.

Такой результат свидетельствует о том, что занимающие одну позицию в структуре кокимбита ($\text{Fe}^{3+}_{1.53}\text{Al}_{0.47}\text{Σ}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) железо и алюминий (в соотношении

1,53 : 0,47 соответственно) полностью разделяются на такое же соотношение после растворения в воде с добавлением серной кислоты и последующей перекристаллизации.

Дегидратация и гидратация

Проведены систематические эксперименты по дегидратации и гидратации кокимбита. Вручную под оптическим микроскопом отобран кокимбит массой 0,05 г и растёрт. Цвет порошка белый. Для проверки на чистоту образец снят на Miniflex (анод – Cu). Порошкограмма обработана в программе Topas4 (Bruker). Анализ показал, что проба состоит на 100 % из кокимбита. Образец кокимбита нагрет в печи до +350°C и выдержан при данной температуре 18 часов. Цвет образца изменился на светло-жёлтый (рис. 35). В результате образуется безводный сульфат микасаит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.



Результаты эксперимента по дегидратации кокимбита сведены в таблицу 9. С увеличением температуры из структуры кокимбита уходит кристаллизационная вода, что согласуется с данными по высокотемпературной рентгенографии.

Таблица 9. Эксперимент по дегидратации кокимбита

Этап	Время выдержки образца	Результат
изначальный	—	Кокимбит 100 % (0,05 г) Цвет: белый Микасаит ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)
350 °	20 часов	100% Цвет: светло-жёлтый

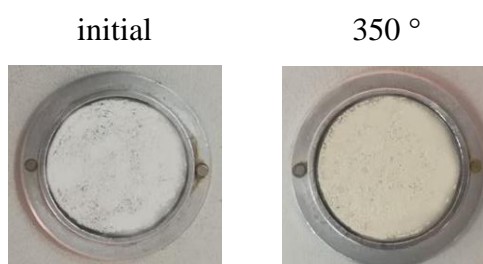


Рисунок 35. Изменения цвета с увеличением температуры.

Следующим этапом выполнена гидратация полученного микасаита. Вещество закреплено с помощью гексана на бесфоновую кремневую кювету и снято до начала эксперимента по гидратации на дифрактометре Rigaku Ultima 285 (анод – CuKα, 2θ = 5-75°). Кювета с образцом помещена в эксикатор с 250 мл воды. Влажность 90% во время

экспериментов контролировалась с помощью гигрометра и термометра СЕМ DT - 625. Данные получены с помощью дифрактометра Rigaku Ultima 285 (анод – CuKa). Полная дифракционная картина проанализирована в программе TOPAS (Bruker 2017).

Результаты эксперимента по гидратации сведены в таблицу 10. Отметим, что с увеличением времени нахождения образца в эксикаторе фаза микасаита постепенно исчезает и переходит в аморфную. Изменение порошковых дифракционных картин показана на рисунке 37. Изменение цвета образца представлено на рисунке 36. Образец постепенно впитывает воду и становится болотно-зеленого цвета.

Таблица 10. Результаты гидратации микасаита

№	Время гидратации	Полученное вещество
1	initial	Микасаит 100% Цвет: светло-жёлтый
2	5 мин	Микасаит 100%
3	15 мин	Микасаит 100%
4	60 мин	Микасаит 100%
5	60 мин	аморфное Цвет: травяно-зеленый
6	60 мин	аморфное
7	18 часов	аморфное
8	30 мин на воздухе (образец высох)	аморфное Цвет: болотный

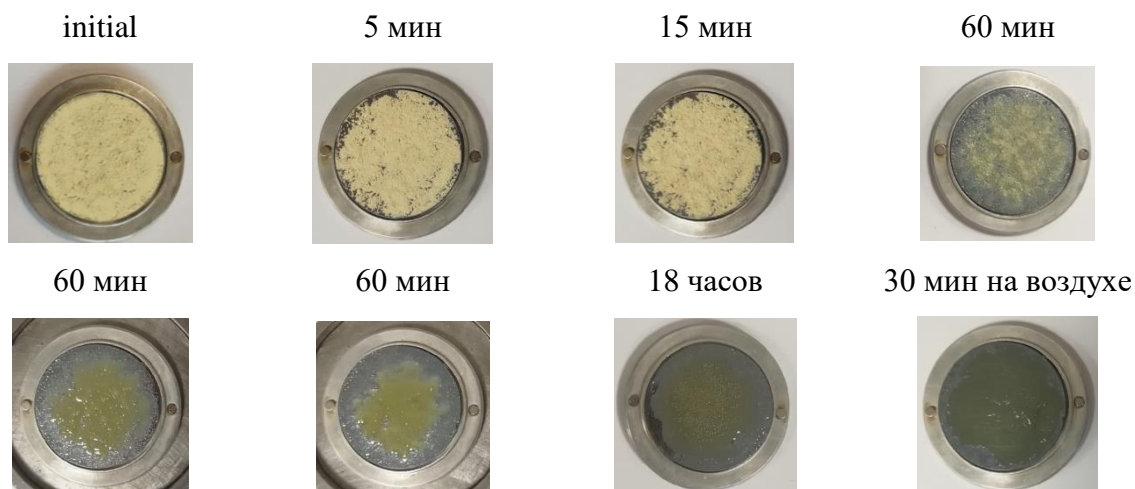


Рисунок 36. Изменение цвета образца в эксперименте по гидратации

- ▼ - «coquimbite» $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- ▼ - «mikasaite» $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_3$

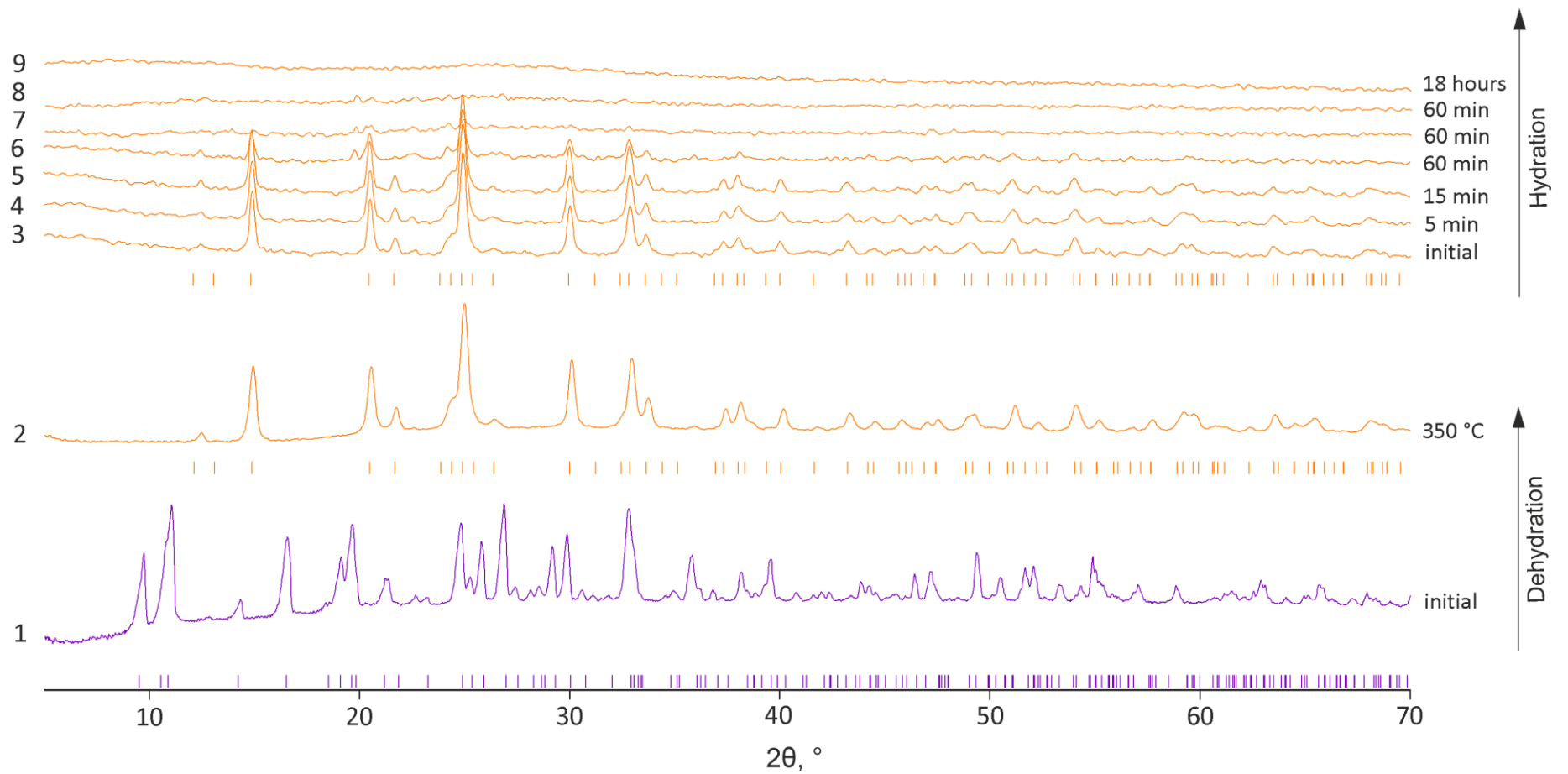


Рисунок 37. Порошкограммы кокимбита в эксперименте по дегидратации и гидратации

Выполнено уточнение заселённостей позиций исходного образца (микасаитоподобной фазы) на бесфоновой кювете в эксперименте по гидратации (рис. 38). В результате уточнения методом Ритвельда получены точные содержания железа и алюминия в образце (табл. 11). Итоговая формула: $(\text{Fe}_{1,53}\text{Al}_{0,47})_{\Sigma 2}(\text{SO}_4)_3$. Следовательно, при нагревании из структуры кокимбита уходит кристаллизационная вода, но “каркас” структуры остаётся неизменным:

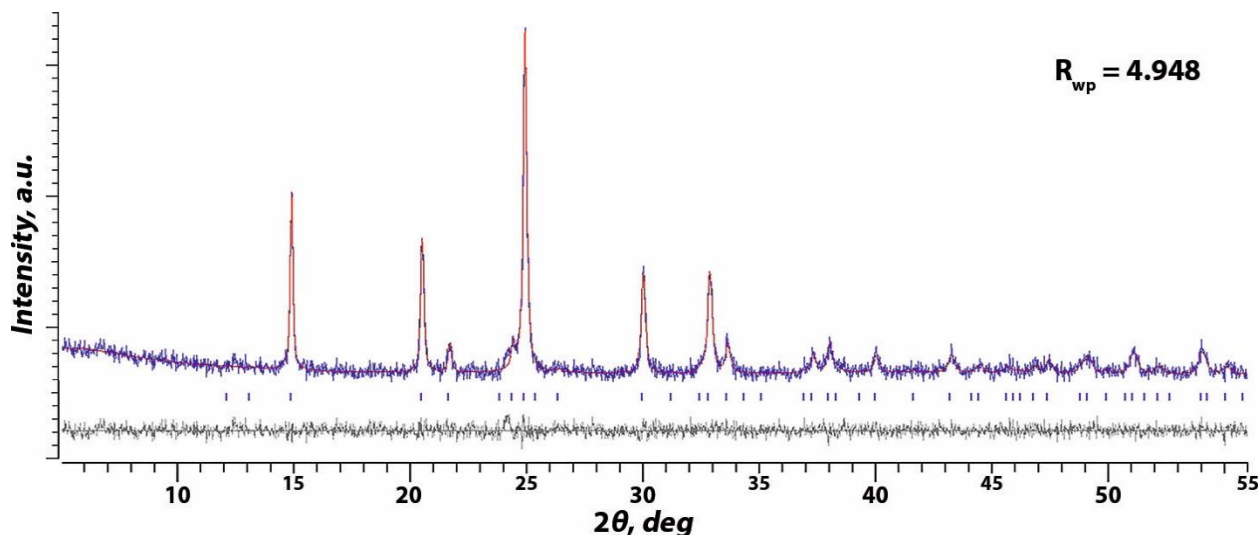
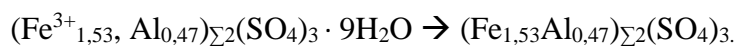


Рисунок 38. Обработка исходного образца (микасаитоподобной фазы).

Таблица 11. Заселённость позиций и координаты атомов в структуре микасаитоподобной фазе.

<i>Atom</i>	<i>Mult.</i>	<i>S.O.F.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B/Å</i>
Fe(1)	6 <i>c</i>	0.72(7)	0	0	0.1411(12)	0.3948
Al(1)		0.28(7)				
Fe(2)	6 <i>c</i>	0.81(8)	0	0	0.3506(12)	0.3948
Al(2)		0.19(8)				
S(1)	18 <i>f</i>	1	0.289(2)	0.295(2)	0.7515(16)	0.3948
O(1)	18 <i>f</i>	1	0.2531	0.4396	0.76581	0.3948
O(2)	18 <i>f</i>	1	0.2241	0.1458	0.79862	0.3948
O(3)	18 <i>f</i>	1	0.1945	0.2046	0.69391	0.3948
O(4)	18 <i>f</i>	1	0.4919	0.3635	0.74351	0.3948

3.2.5 ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ

Выполнено терморентгенографическое исследование образца минерала кокимбит при высоких температурах в вакууме. Пики кокимбитита исчезают при $t = +151^{\circ}\text{C}$. В интервале от $+151^{\circ}\text{C}$ до $+225^{\circ}\text{C}$ вещество становится аморфным. От $+250^{\circ}\text{C}$ до $+575^{\circ}\text{C}$ пики на рентгенограммах отвечают фазе безводного сульфата железа – микасаита. При $t = +600^{\circ}\text{C}$ вещество аморфизуется (рис. 39).

Полученная картина позволила рассчитать термическое расширение кокимбита. Параметры элементарной ячейки на разных температурах уточнены методом наименьших квадратов. Основные коэффициенты тензора теплового расширения определены с использованием линейной аппроксимации температурных зависимостей в программе *ThetaToTensor*. Параметры теплового расширения кокимбита представлены в таблице 18.

На основе полученных данных построены графики зависимости параметров ячейки кокимбита от температуры (рис. 41).

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки минерала кокимбит может быть описана следующими функциями:

$$a_t = 10.929 + 6.9 \times 10^{-8}t + 3.52 \times 10^{-10}t^2$$

$$c_t = 17.083 + 7.1 \times 10^{-8}t - 4.05 \times 10^{-10}t^2$$

$$V_t = 1767.2 - 4.8 \times 10^{-5}t + 2.76 \times 10^{-7}t^2, \text{ где } t - \text{ температура.}$$

При нагревании элементарная ячейка кокимбита расширяется вдоль оси a и остаётся почти неизменной вдоль оси c , что объясняется особенностями структура минерала: вдоль оси a кластеры связаны слабыми водородными связями, а вдоль оси c структура соединена через сильные ковалентные связи. Тепловое расширение минерала имеет слабовыраженный анизотропный характер. Наглядная иллюстрация расширения ячейки кокимбита представлена на рисунке 40.

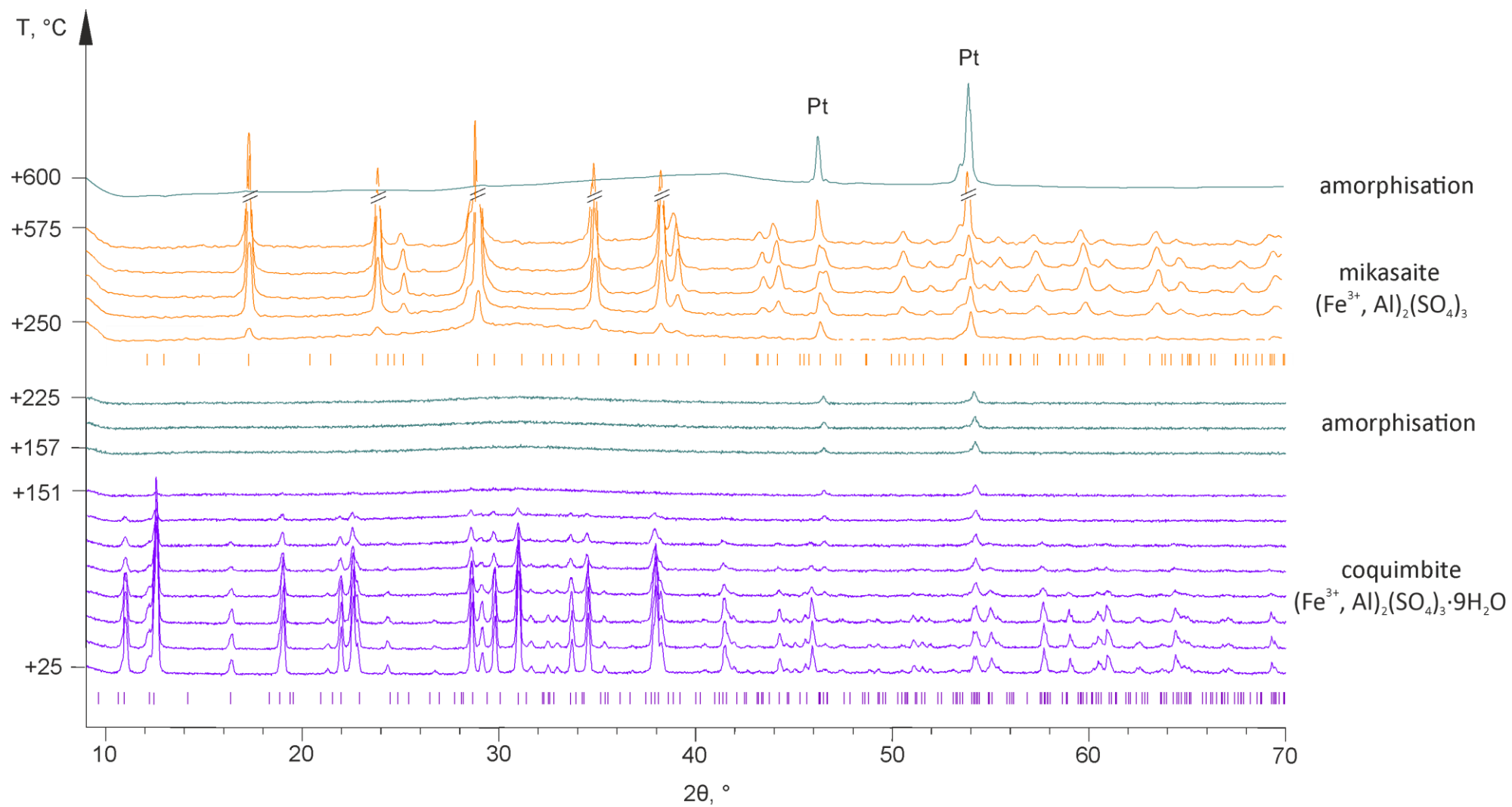


Рисунок 39. Терморентгенограмма кокимбита

Таблица 12. Изменения параметров элементарной ячейки кокимбита с увеличением температуры.

T, °C	a, Å	c, Å	V, Å ³
25	10,929(6)	17,083(10)	1767,2(9)
31	10,927(4)	17,079(10)	1766,3(9)
37	10,927(4)	17,082(10)	1766,4(9)
43	10,928(3)	17,087(9)	1767,2(8)
49	10,930(5)	17,084(10)	1767,6(10)
55	10,933(4)	17,088(10)	1768(10)
61	10,934(5)	17,085(10)	1769(10)
67	10,937(4)	17,079(10)	1769,1(10)
73	10,941(4)	17,078(20)	1770(20)
79	10,94(4)	17,077(20)	1770(20)
85	10,942(5)	17,085(20)	1771(20)
91	10,944(5)	17,076(20)	1771(20)
97	10,945(5)	17,081(20)	1772(20)
103	10,948(5)	17,079(20)	1773(17)
109	10,950(6)	17,079(20)	1773(10)
115	10,957(7)	17,081(10)	1773(20)
121	10,954(5)	17,077(20)	1774(20)
127	10,959(5)	17,070(20)	1775(20)
133	10,957(7)	17,084(20)	1776(20)
139	10,964(10)	17,070(20)	1777(20)
145	10,968(9)	17,081(20)	1779(20)

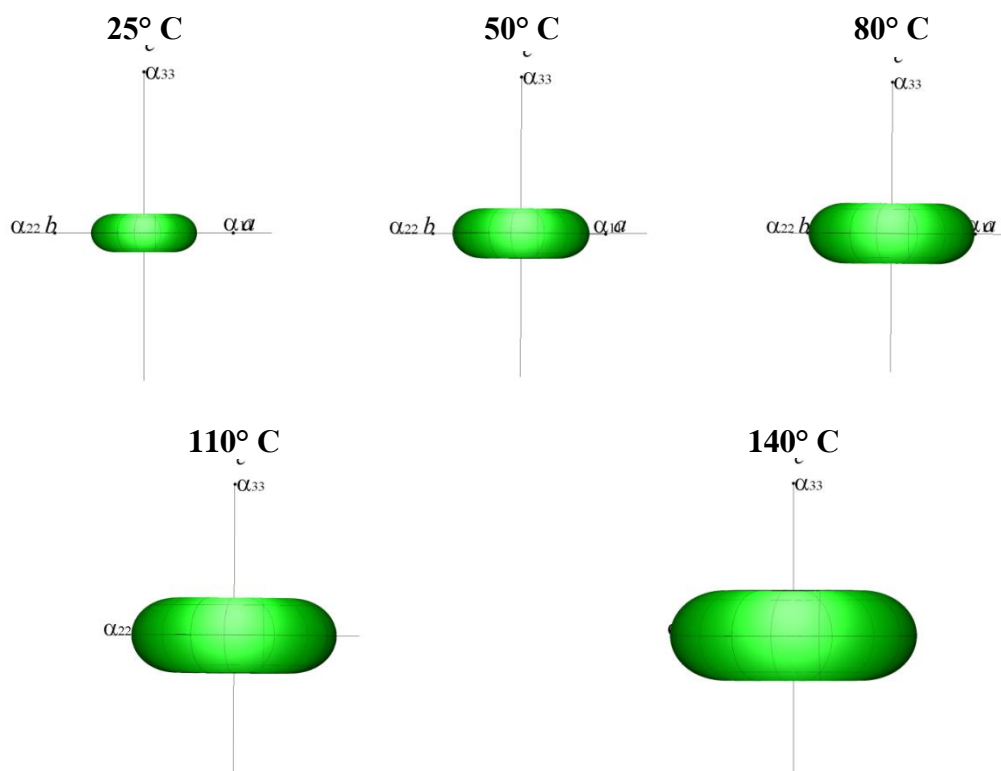


Рисунок 40. Изменение фигуры тензора термического расширения кокимбита.

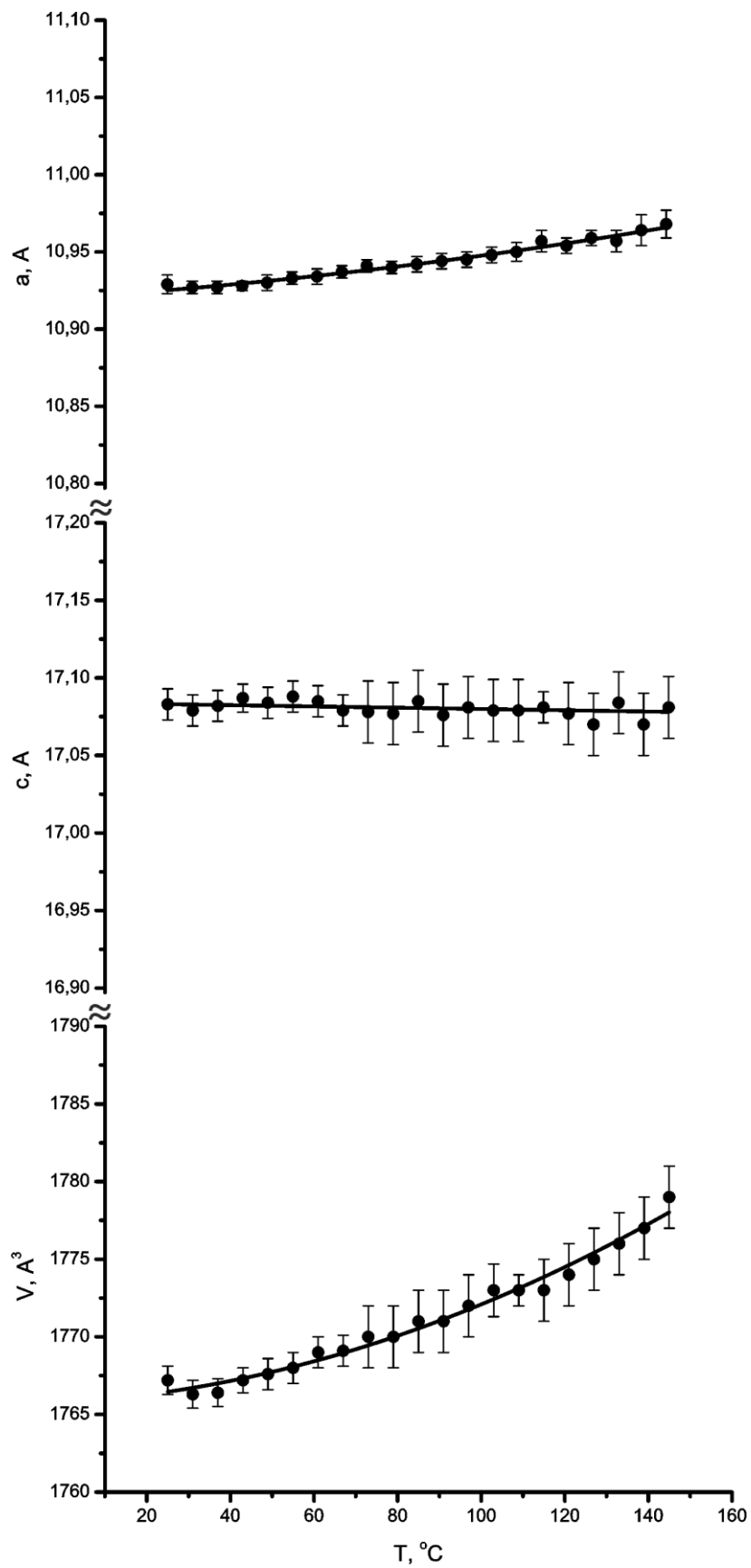


Рисунок 41. Графики зависимости параметров кокимбита от температуры.

3.2.6 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Выполнен комплексный термоанализ образца кокимбита. На рисунке 42 изображены кривые ТГ и ДСК образца минерала кокимбит. Вверху справа указаны рассчитанные формулы вещества на каждой ступени эксперимента. Дегидратация кокимбита происходит в 8 ступеней (в интервале температур от +25°C до +400°C). Сульфат-ион выделяется в интервале температур от +600°C до +740°C. На рисунке 43 отображено изменение цвета образца со светло-фиолетового (кокимбит) на красно-коричневый (гематит).

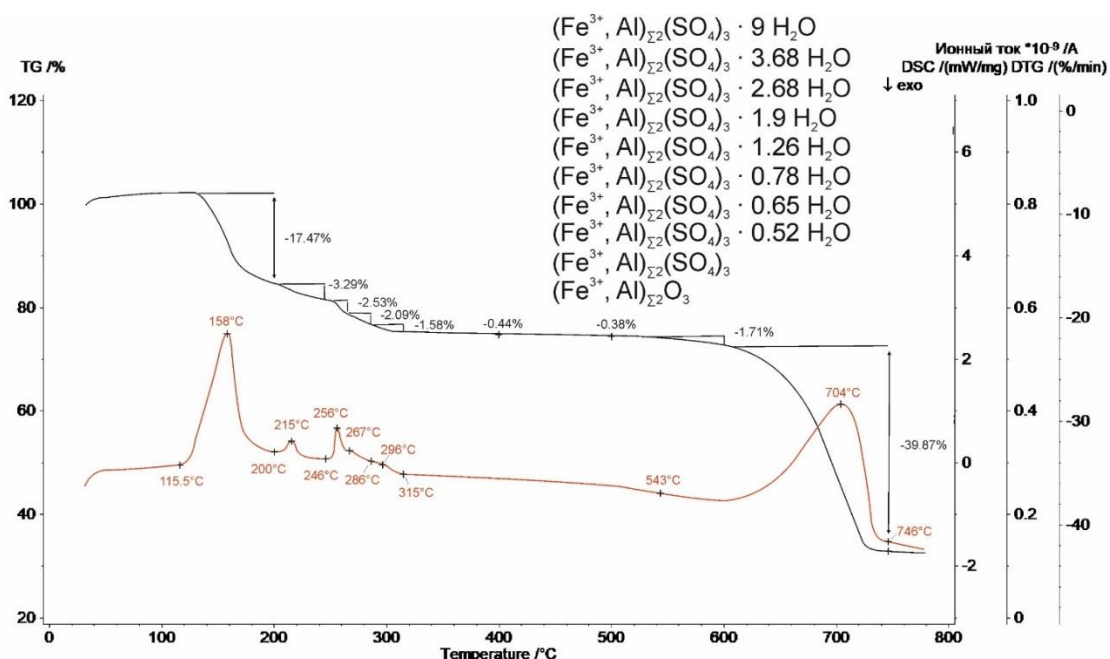


Рисунок 42. Кривые ТГ и ДСК полного термоанализа образца кокимбита.

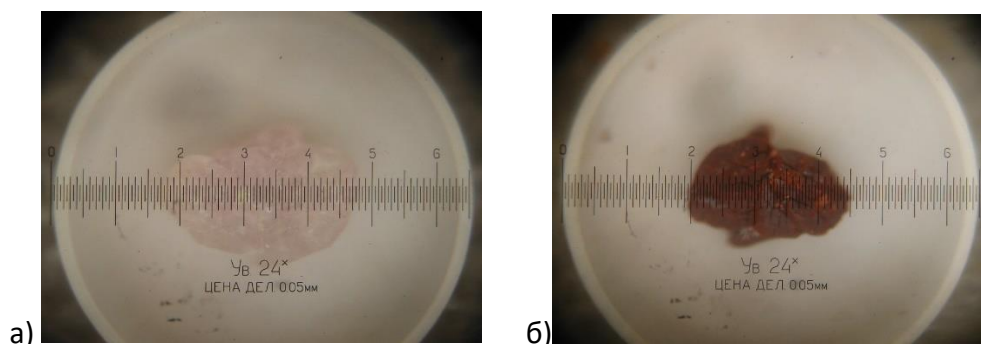


Рисунок 43. Фотография образца кокимбита до эксперимента (а) и продукта нагрева ремерита до $t=+740^\circ\text{C}$ (б).

3.3 ФЕРРИКОПИАПИТ

3.3.1 МОНОКРИСТАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Кристаллическая структура рёмерита из месторождения Алькапаросса расшифрована в пространственной группе $P-1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.3869(6) \text{ \AA}$, $b = 18.2811(14) \text{ \AA}$, $c = 7.3243(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.898(2)^\circ$, $\beta = 102.197(1)^\circ$, $\gamma = 99.114(2)^\circ$, $V = 949.26(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$ ($R = 0.0594$). Структура уточнена с использованием программного пакета SHELX (Sheldrick, 2015). Длины связей приведены в таблице 13. Координаты атомов и параметры теплового смещения приведены в таблице 14.

Таблица 13. Длины связей в кристаллической структуре феррикопиапита (\AA).

Al1 Fe1—O20	$1.909(5) \times 2$	S1—O4	1.443(3)
Al1 Fe1—O18	$1.916(5) \times 2$	S1—O2	1.456(3)
Al1 Fe1—O16	$1.930(4) \times 2$	S1—O3	1.490(3)
		S1—O1	1.492(3)
Fe2 Al2—O13	1.959(2)	<S1—O>	1.4703
Fe2 Al2—O7	1.987(2)		
Fe2 Al2—O12	1.991(3)	S2—O6	1.454(3)
Fe2 Al2—O3	2.007(3)	S2—O8	1.463(3)
Fe2 Al2—O14	2.015(3)	S2—O7	1.487(2)
Fe2 Al2—O15	2.024(3)	S2—O5	1.493(2)
		<S1—O>	1.4743
Fe3 Al3—O13	1.937(2)		
Fe3 Al3—O10	1.973(3)	S3—O9	1.446(3)
Fe3 Al3—O1	1.993(2)	S3—O11	1.452(3)
Fe3 Al3—O5	2.028(2)	S3—O10	1.486(3)
Fe3 Al3—O17	2.040(3)	S3—O12	1.495(3)
Fe3 Al3—O19	2.050(3)	<S1—O>	1.4698

Описание структуры

Основными особенностями кристаллической структуры феррикопиапита являются:

- цепочки, образованные SO_4 -тетраэдрами и $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаэдрами (М2 и М3) (рис. 44а);
- изолированные октаэдры в начале ячейки (М1) (рис. 44б);
- молекулы воды, не связанные непосредственно с катионами и способствующие сложной системе водородных связей (рис. 44в).

Атомы Fe^{2+} и Fe^{3+} окружены октаэдрически шестью атомами кислорода. Атомы S окружены тетраэдрически четырьмя атомами кислорода. Сульфатные тетраэдры и координационные октаэдры Fe^{3+} связаны с образованием вдоль [101] одномерных бесконечных комплексов. Внутри комплекса два Fe^{3+} -октаэдра непосредственно связаны общим атомом кислорода и также связаны двумя сульфатными тетраэдрами. Эти группы из двух тетраэдров и двух октаэдров соединены через третий тетраэдр с образованием бесконечных комплексов. Между комплексами находятся координационные октаэдры Fe^{2+} .

Таким образом, формула феррикопиапита из Алькапаросса следующая:
 $(\square_{0.33}\text{Al}_{0.44}\text{Fe}^{3+}_{0.23})_{\Sigma 1}(\text{Fe}_{0.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1}(\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 1}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 14. Координаты атомов и параметры теплового смещения (\AA^2) в кристаллической структуре феррикопиапита.

<i>Атом</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₂₃</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₁₂</i>
M1*	0	0	0	0.0210(9)	0.0168(8)	0.0302(10)	0.0027(6)	-0.0015(6)	0.0022(6)
M2**	0.78490(6)	0.31341(3)	0.55072(6)	0.0120(2)	0.0219(3)	0.0101(2)	0.00290(16)	-0.00038(15)	0.00246(16)
M3***	0.59916(6)	0.67154(3)	0.80750(6)	0.0104(2)	0.0223(3)	0.0114(2)	0.00383(16)	-0.00012(15)	0.00150(17)
S1	0.83256(10)	0.73980(5)	0.22106(11)	0.0111(3)	0.0240(4)	0.0131(3)	0.0038(3)	0.0004(2)	0.0031(3)
S2	0.81652(10)	0.41766(4)	0.21775(10)	0.0113(3)	0.0216(4)	0.0131(3)	0.0024(3)	0.0014(2)	0.0037(3)
S3	0.64018(11)	0.19257(5)	0.19509(11)	0.0179(4)	0.0219(4)	0.0149(3)	0.0065(3)	0.0004(3)	0.0003(3)
O1	0.7418(4)	0.67696(15)	0.0728(3)	0.0248(12)	0.0302(13)	0.0144(11)	0.0073(10)	-0.0057(9)	-0.0012(10)
O2	0.6900(4)	0.76840(17)	0.3012(4)	0.0210(12)	0.0393(16)	0.0298(14)	0.0099(11)	0.0090(11)	-0.0020(12)
O3	0.0483(4)	0.29330(17)	0.6274(4)	0.0172(11)	0.0406(15)	0.0178(11)	0.0074(10)	-0.0044(9)	0.0077(11)
O4	0.0530(4)	0.20399(17)	0.8549(4)	0.0263(14)	0.0353(15)	0.0358(15)	0.0000(11)	0.0098(12)	0.0136(13)
O5	0.6182(3)	0.39020(15)	0.1123(3)	0.0119(10)	0.0330(13)	0.0173(11)	0.0002(9)	0.0001(8)	0.0055(10)
O6	0.8293(4)	0.48873(15)	0.3259(4)	0.0234(12)	0.0248(13)	0.0336(15)	0.0037(10)	0.0044(11)	-0.0026(11)
O7	0.8783(3)	0.36222(15)	0.3459(3)	0.0163(11)	0.0295(13)	0.0188(11)	0.0073(9)	0.0045(9)	0.0103(10)
O8	0.9383(3)	0.42404(17)	0.0839(3)	0.0161(11)	0.0443(16)	0.0151(11)	0.0035(10)	0.0041(9)	0.0092(11)
O9	0.5611(5)	0.11401(17)	0.1637(5)	0.058(2)	0.0205(14)	0.0368(17)	0.0057(13)	-0.0089(15)	-0.0010(12)
O10	0.5126(4)	0.76483(15)	0.8701(4)	0.0234(12)	0.0304(13)	0.0192(12)	0.0126(10)	-0.0025(9)	-0.0016(10)
O11	0.7893(4)	0.2117(2)	0.0963(4)	0.0221(13)	0.075(2)	0.0231(13)	0.0148(14)	0.0085(11)	0.0041(14)
O12	0.7154(4)	0.21401(14)	0.4011(3)	0.0256(12)	0.0229(12)	0.015(1)	0.0052(10)	-0.0022(9)	0.0015(9)
O13	0.4632(3)	0.66168(14)	0.5476(3)	0.0138(10)	0.0271(12)	0.0119(10)	0.0058(9)	-0.0006(8)	0.0004(9)
O14	0.6869(4)	0.27029(17)	0.7644(4)	0.0205(12)	0.0412(16)	0.0162(11)	0.0030(11)	0.0036(9)	0.0086(11)
O15	0.8665(4)	0.41259(15)	0.7113(4)	0.0243(12)	0.0266(13)	0.0172(11)	-0.0026(10)	0.0029(9)	-0.0017(10)
O16	0.2112(7)	0.9497(3)	0.0711(7)	0.068(3)	0.064(3)	0.071(3)	0.026(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
O17	0.6952(4)	0.57507(15)	0.7583(4)	0.0178(11)	0.0282(13)	0.0300(13)	0.0078(10)	-0.0007(10)	-0.0020(11)
O18	0.0161(8)	0.9874(3)	0.7425(7)	0.084(4)	0.079(3)	0.062(3)	0.008(3)	0.012(3)	0.005(3)

O19	0.8304(4)	0.72882(17)	0.7341(4)	0.0159(11)	0.0396(15)	0.0230(12)	-0.0006(10)	0.0049(9)	0.0014(11)
O20	0.1704(7)	0.0928(3)	0.0432(9)	0.055(3)	0.049(2)	0.111(4)	0.004(2)	-0.011(3)	0.006(3)
O21	0.7659(8)	0.9209(2)	0.4387(7)	0.085(3)	0.049(2)	0.065(3)	0.000(2)	0.013(3)	-0.009(2)
O22	0.5283(4)	0.56125(17)	0.2783(4)	0.0308(14)	0.0323(15)	0.0341(15)	0.0095(12)	0.0123(12)	0.0037(12)
O23	0.6431(11)	0.0770(4)	0.5988(9)	0.133(6)	0.113(6)	0.094(5)	0.045(4)	0.016(4)	0.053(4)

* – заселённость позиции $\square_{0.33}\text{Al}_{0.44}\text{Fe}_{0.23}$; ** – заселённость позиции $\text{Fe}_{0.98}\text{Al}_{0.02}$; *** – заселённость позиции $\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}$.

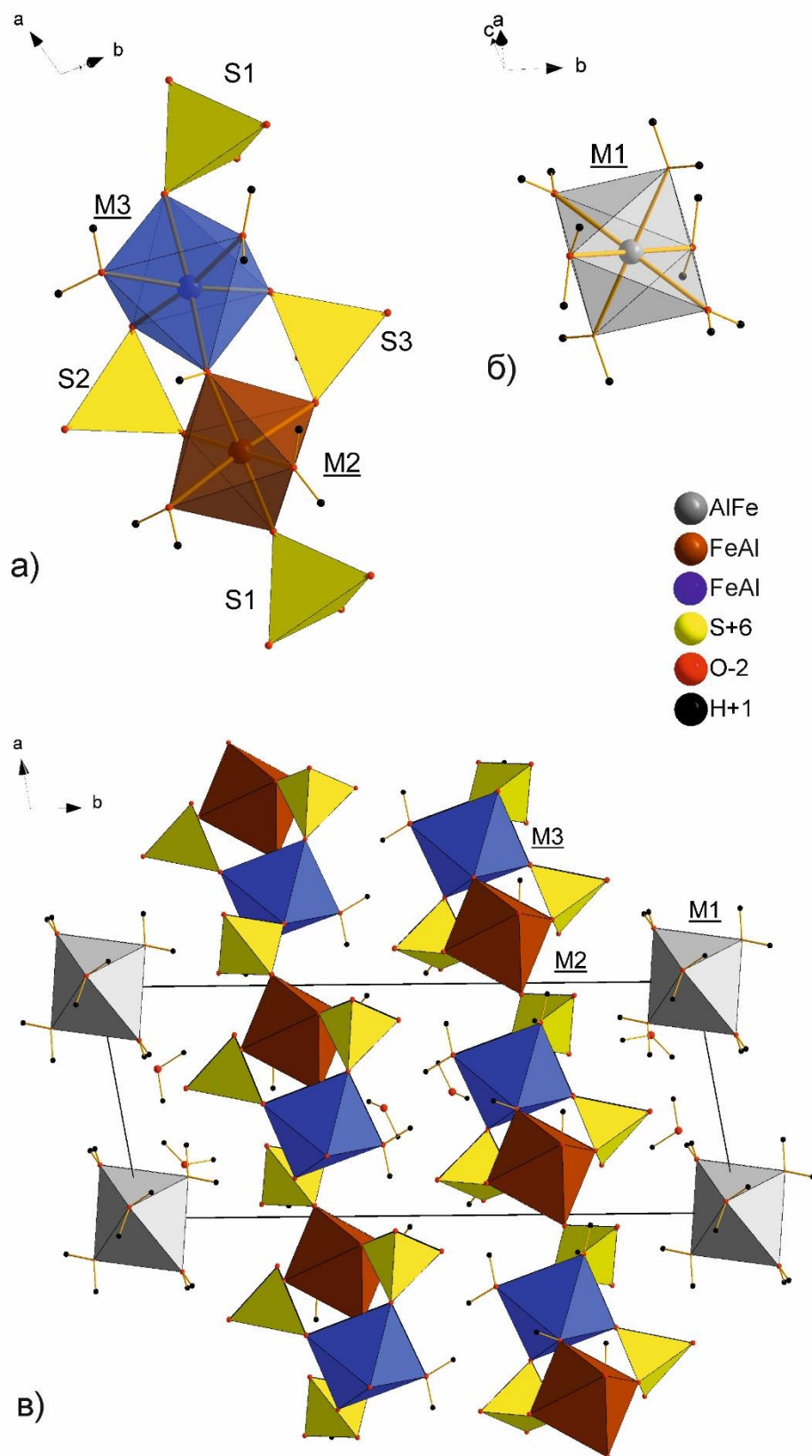


Рисунок 44. Кристаллическая структура феррикопиапита. а) Кластер $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; б) Кластер $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$; в) Общая проекция кристаллической структуры феррикопиапита вдоль оси c (комментарии в тексте).

3.3.2 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнен качественный анализ химического состава образца феррикопиапита. На рисунке 45 представлена фотография кристалла феррикопиапита в обратно-отражённых электронах с указанием точки падения пучка электронов (Spectrum 1). Получен спектр химических элементов в данной точке (рис. 46) и химический состав без анализа лёгких элементов (табл. 15). Феррикопиапит из месторождения Алькапаросса является сульфатом трёхвалентного железа. В качестве примеси содержит алюминий.

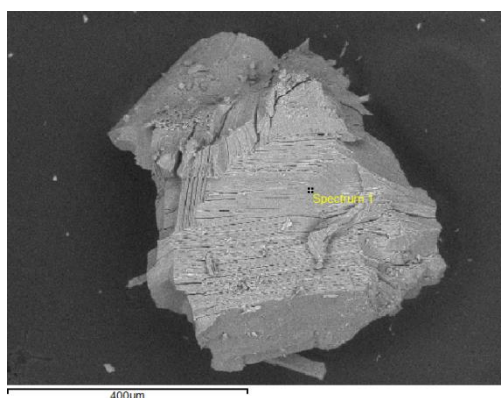


Рисунок 45. Фотография кристалла феррикопиапит в обратно-отражённых электронах на СЭМ.

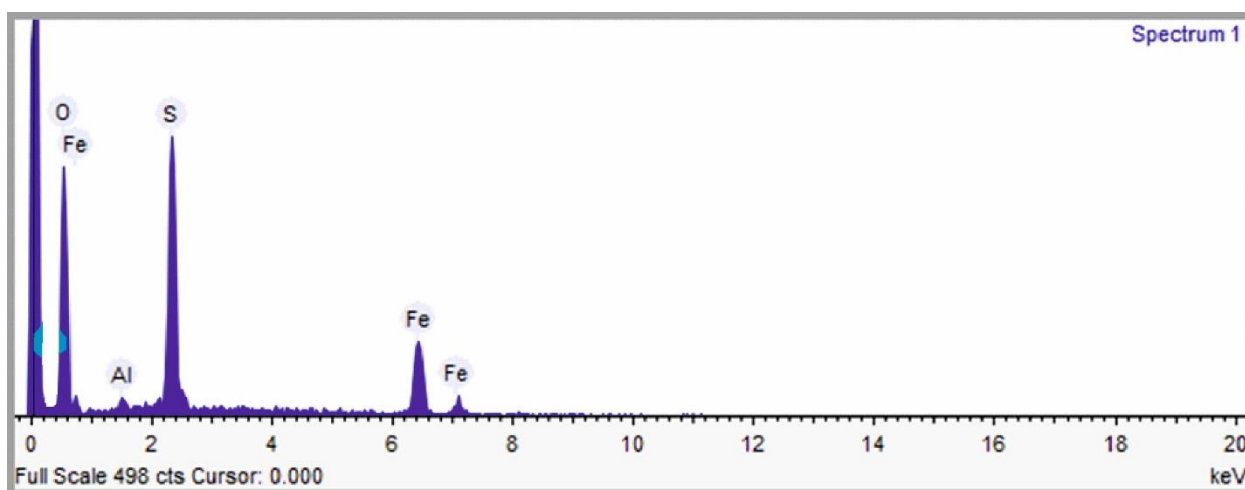


Рисунок 46. Спектр химических элементов в образце феррикопиапита (СЭМ).

Таблица 15. Химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа (в масс.%, без анализа O, F, H) образца феррикопиапита (СЭМ).

Элемент	O	Al	S	Fe
Содержание в образце, %	44.212	0.902	22.407	32.479

3.3.3 ИК – СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный спектр образца феррикопиапита (рис. 47) содержит 2 области, в которых проявляются колебания сульфатной группы, связи металл-кислород и водород-кислород. В таблице 16 приведены спектральные полосы сравниваемых образцов (значения в см^{-1}) и соответствующие им колебательные моды.

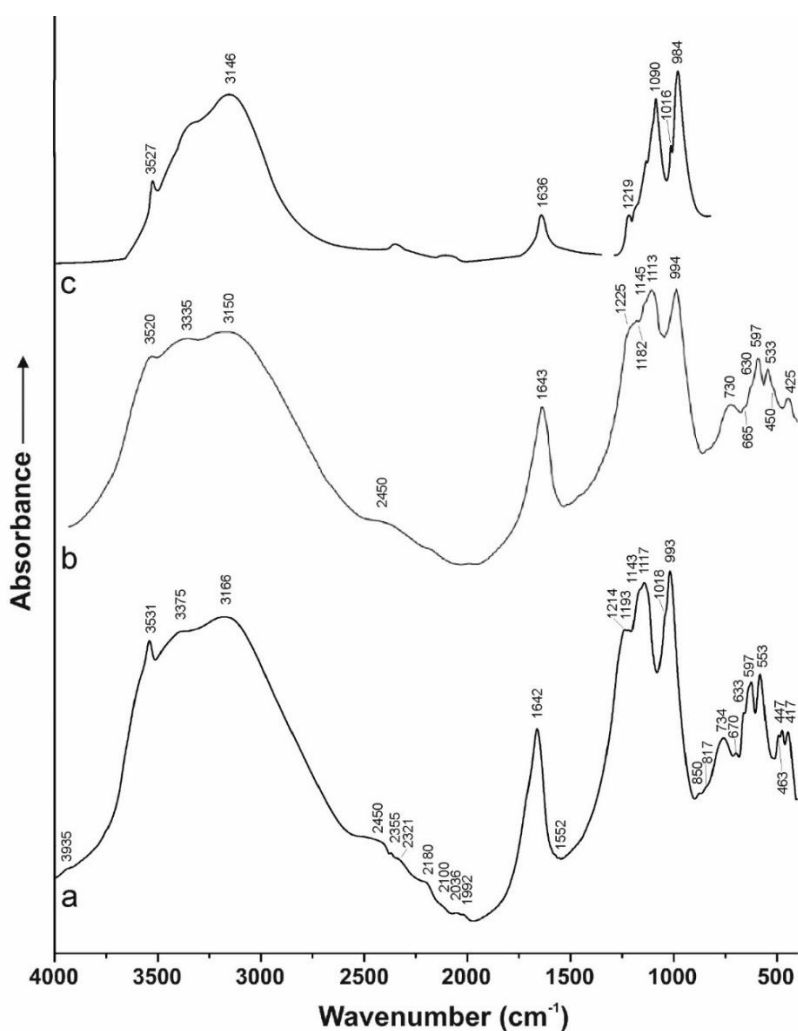


Рисунок 47. ИК-спектр образца феррикопиапита из Алькапаросса (а) и спектры из данных литературы: (b) – ИК-спектр образца копияпита из Caracoles, Chile (Chukanov, 2014) и (c) ИК-спектр образца копияпита из Iron Mountain (Majzlan et al., 2011).

Таблица 16. Полосы поглощения сравниваемых данных (см^{-1}) и соответствующие им колебательные моды.

Данное исследование	Chukanov, 2014	Majzlan et al., 2011	Колебательная мода
3935	-	-	?
3531	3531	3527	O-H
3375	3335	-	O-H
3166	3150	3146	O-H
2450	2450	-	?
2355	-	-	?
2321	-	-	?
2180	-	-	?
2100	-	-	?
2036	-	-	?
1992	-	-	?
1642	1643	1636	H-O-H
1552	-	-	?
1214	1225	1219	S-O / M-O-H
1193	1182	-	S-O / M-O-H
1143	1145	-	S-O / M-O-H
1117	1113	1090	S-O / M-O-H
1018	-	1016	S-O / M-O-H
993	994	984	S-O / M-O-H
850	-	-	S-O
817	-	-	S-O / O-H
734	730	-	S-O
670	665	-	S-O
633	630	-	S-O / O-H
597	597	-	S-O / O-H
553	533	-	S-O / O-H
463	-	-	S-O
447	450	-	S-O
417	425	-	S-O / O-H

Спектр феррикопиапита из Алькапаросса показывает полосы ν_3 (колебания δSO_4) при 1117 и 1143 (плечо) см^{-1} . При 993 см^{-1} явно имеет место ν_1 . Полосы ν_4 находятся при 597 и 553 см^{-1} . Полоса ν_2 проявляется при 417 см^{-1} . Характерные колебания для $\delta\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются при 1642 см^{-1} , полосы ν_3 – при 1214, 1193, 1143 (плечо) и 1117 см^{-1} . Полоса ν_1 находится на значении 993 см^{-1} с отчетливым плечом при 1018 см^{-1} . Две полосы ν_4 наблюдаются при 597 и 553 см^{-1} , а полосы ν_2 - при 463(плечо), 447 и 414 см^{-1} .

Большое количество перекрывающихся полос в интервале от 1300 до 900 см^{-1} исключает их разделение и надежную идентификацию сульфатных и гидроксильных колебаний. Интервал от 2500 до 1900 см^{-1} не проанализирован в связи с отсутствием данных литературы.

3.3.4 ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Растворение и перекристаллизация

Выполнен эксперимент по растворению и перекристаллизации феррикопиапта. Следуя методике, описанной в экспериментальной части исследования, пробу минерала удалось растворить только с использованием серной кислоты. В простой дистиллированной воде и в изопропиловом спирте растворение пробы не произошло. Из полученного раствора через 12 дней выпали кристаллы, с которых снята рентгенограмма (рис. 48).

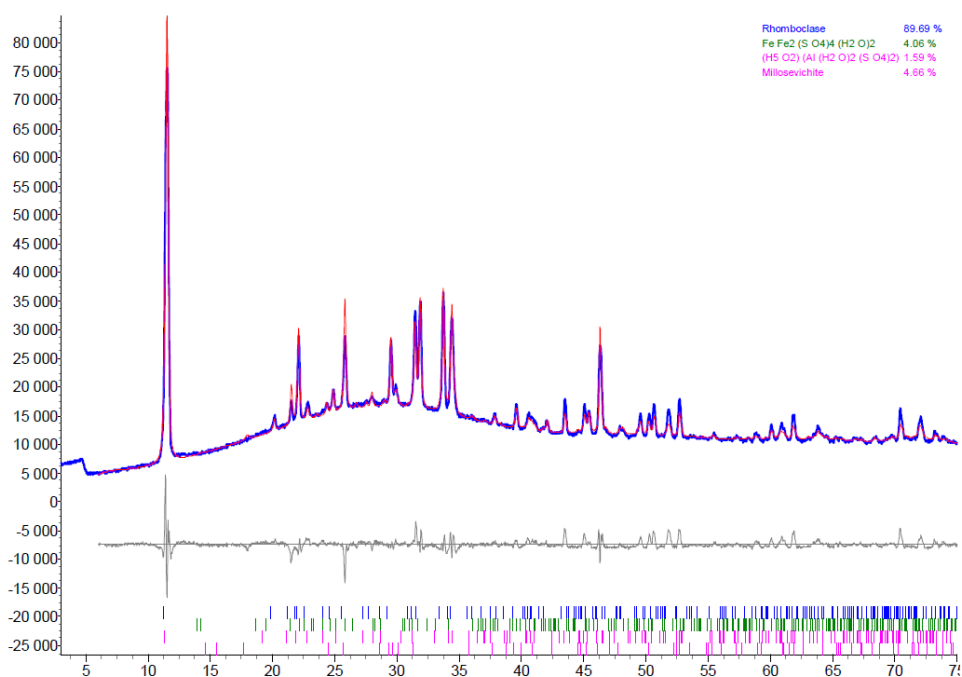


Рисунок 48. Рентгенограмма кристаллов после перекристаллизации феррикопиапта.

Анализ данных в программе Topas4 (Bruker) показал, что пики на рентгенограмме соответствуют набору фаз, указанных в таблице 17. Таким образом, алюмосодержащий феррикопиапит $(\square_{0.33}\text{Al}_{0.44}\text{Fe}^{3+}_{0.23})\Sigma_1(\text{Fe}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\Sigma_1(\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03})\Sigma_1(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ после растворения с добавлением серной кислоты перекристаллизуется в отдельные фазы, содержание только железа и содержащие только алюминий.

Таблица 17. Состав продукта перекристаллизации феррикопиапта.

Название фазы и формула	Содержания фазы в образце, %
Rhomboclase $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	89.69
$\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.06
$(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2)$	1.59

Вакуумная дегидратация

Выполнен эксперимент по вакуумированию феррикопиапита на приборе Ultima IV (анод – Co, подложка – Pt). Получена рентгенограмма исходного вещества (initial). Образец феррикопиапита установлен под вакуум на 20 минут (1). Через 70 минут от начала вакуумирования выполнена вторая съёмка (2). Через 135 минут от начала – третья (3). Через 205 минут от начала – четвёртая (4). Через 265 минут от начала – пятая (5).

Полученное вещество оставлено на воздухе. Через 17 часов выполнен анализ вещества на Miniflex (анод – Co) (6). По прошествии 16 дней также выполнен анализ вещества на Miniflex (анод – Co) (7) (рис. 50). Результаты эксперимента оформлены в виде таблицы 18 с указанием процентного содержания каждой фазы.

Таблица 18. Фазовый состав веществ, полученных на каждом этапе эксперимента по вакуумной дегидратации феррикопиапита.

Название фазы и формула	initial	1	2	3	4	5	6	7
Ferricopiapite $(\square_{0.33}Fe^{3+}_{0.35}Al_{0.33})Fe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	100	97.33	64.05				99.77	100
Rozenite $Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$				24.68	29.40	38.33		
Kornelite $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$				24.09	27.07	29.58		
Lausenite $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$				24.04	17.35	22.23		
Volaschioite $Fe_4(SO_4)O_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$			13.05	16.00	12.48			
Schwertmannite $Fe^{3+}_{16}(OH, SO_4)_{12-13}O_{16} \cdot 10-12H_2O$		2.67	22.91	11.20	13.70	9.87	0.23	
R_{wp}	8.499	9.447	8.561	9.220	9.163	9.984	10.311	11.833

Цвет вещества за время эксперимента не изменился (рис. 49).

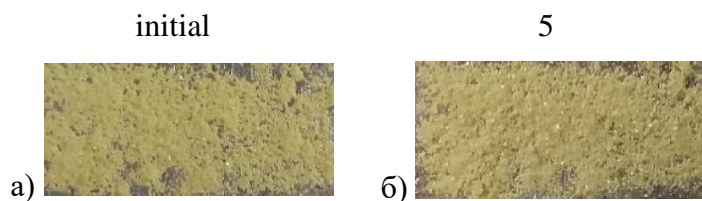


Рисунок 49. Цвета вещества до начала эксперимента (а) и по его завершении (б).

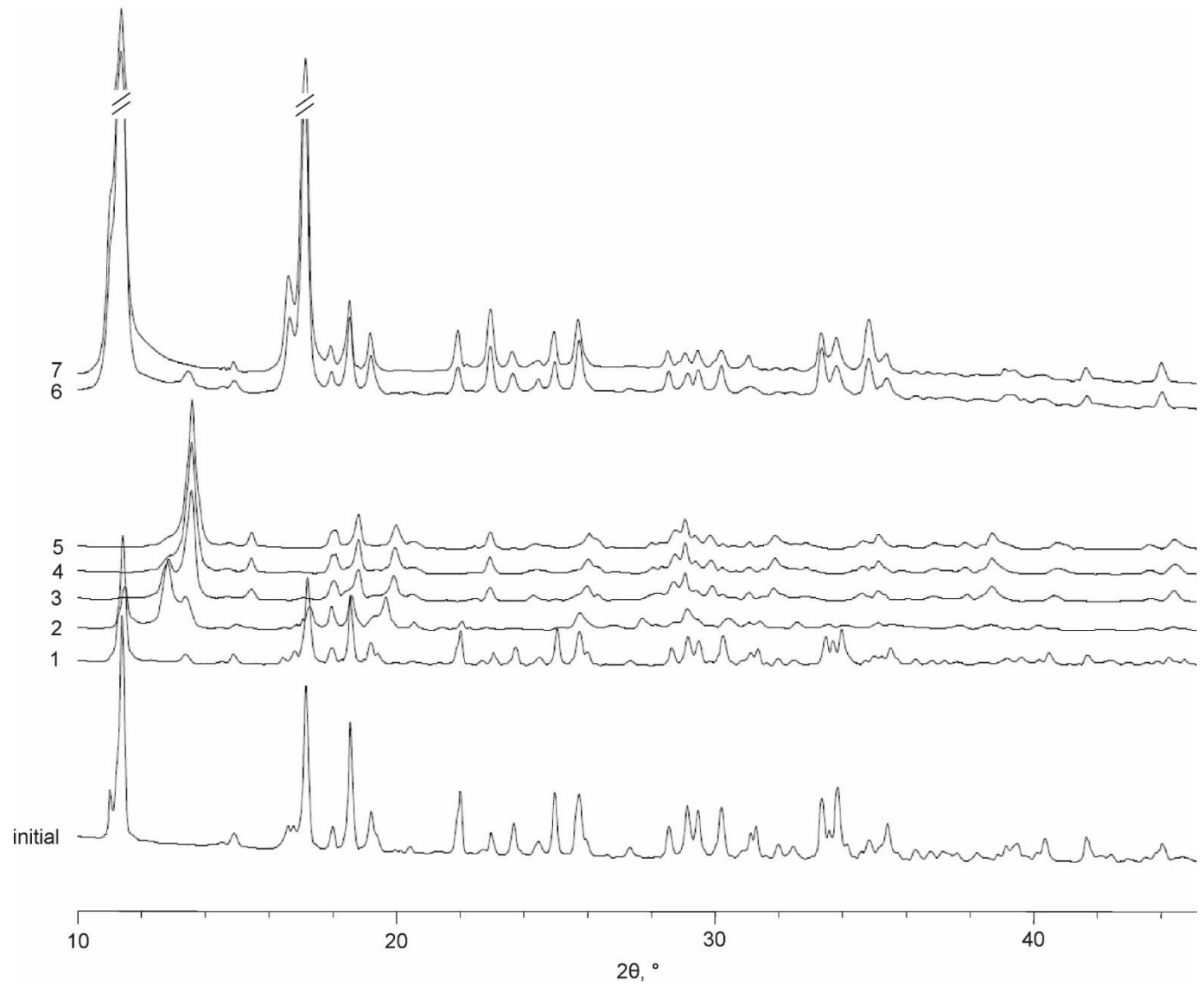


Рисунок 50. Вакуумная дегидратация феррикопиапита.

3.3.5 ПОРОШКОВАЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ

Выполнено терморентгенографическое исследование образца минерала феррикопиапит при низких и высоких температурах в вакууме.

Низкотемпературное исследование показало, что исходная фаза феррикопиапита устойчива до $t = -30^{\circ}\text{C}$. От -30°C до -15°C на рентгенограммах отмечено появление пиков фаз, которые не удалось идентифицировать. В интервале от -10°C до 0°C устанавливается исходная фаза феррикопиапита. От $+5^{\circ}\text{C}$ до $+185^{\circ}\text{C}$ происходит постепенная дегидратация феррикопиапита с образованием смеси из ряда менее гидратированных сульфатов железа. В интервале от $+190^{\circ}\text{C}$ до $+245^{\circ}\text{C}$ вещество становится аморфным. При $t = +245^{\circ}\text{C}$ отмечены слабые пики безводного сульфата железа – микасаита.

Высокотемпературное исследование выявило, что в интервале температур от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+185^{\circ}\text{C}$ происходит постепенная дегидратация феррикопиапита с образованием смеси из ряда менее гидратированных сульфатов железа. В интервале от $+200^{\circ}\text{C}$ до $+230^{\circ}\text{C}$ вещество становится аморфным. От $+245^{\circ}\text{C}$ до $+575^{\circ}\text{C}$ пики на рентгенограммах отвечают фазе безводного сульфата железа – микасаита. При $t = +590^{\circ}\text{C}$ образуется гематит (рис. 52). В таблице 19 приведены результаты анализа терморентгенографического исследования минерала с указанием процентного содержания каждой фазы.

Таблица 19. Фазовый состав веществ, полученных на каждом этапе терморентгенографии феррикопиапита.

Название фазы и формула, %	T, °C	-150	0	+35	+70	+100	+125	+185
Ferricopiapite ($\square_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.35}\text{Al}_{0.33}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$)		100	100	83.64	59.69			
Rozenite $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					22.69	42.93	15.38	
Lausenite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				5.90	6.51	26.24	6.78	
Volaschioite $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				9.12	12.02			
Schwertmannite $\text{Fe}^{3+}_{16}(\text{OH}, \text{SO}_4)_{12-13}\text{O}_{16} \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$				1.34	2.09	26.24	77.85	100
R_{wp}		5.967	5.487	8.242	5.302	5.403	4.911	4.200

Цвет вещества за время эксперимента изменился с лимонно-жёлтого (феррикопиапит) на желтовато-серый (микасаит) и затем на красно-коричневый (гематит) (рис. 52).

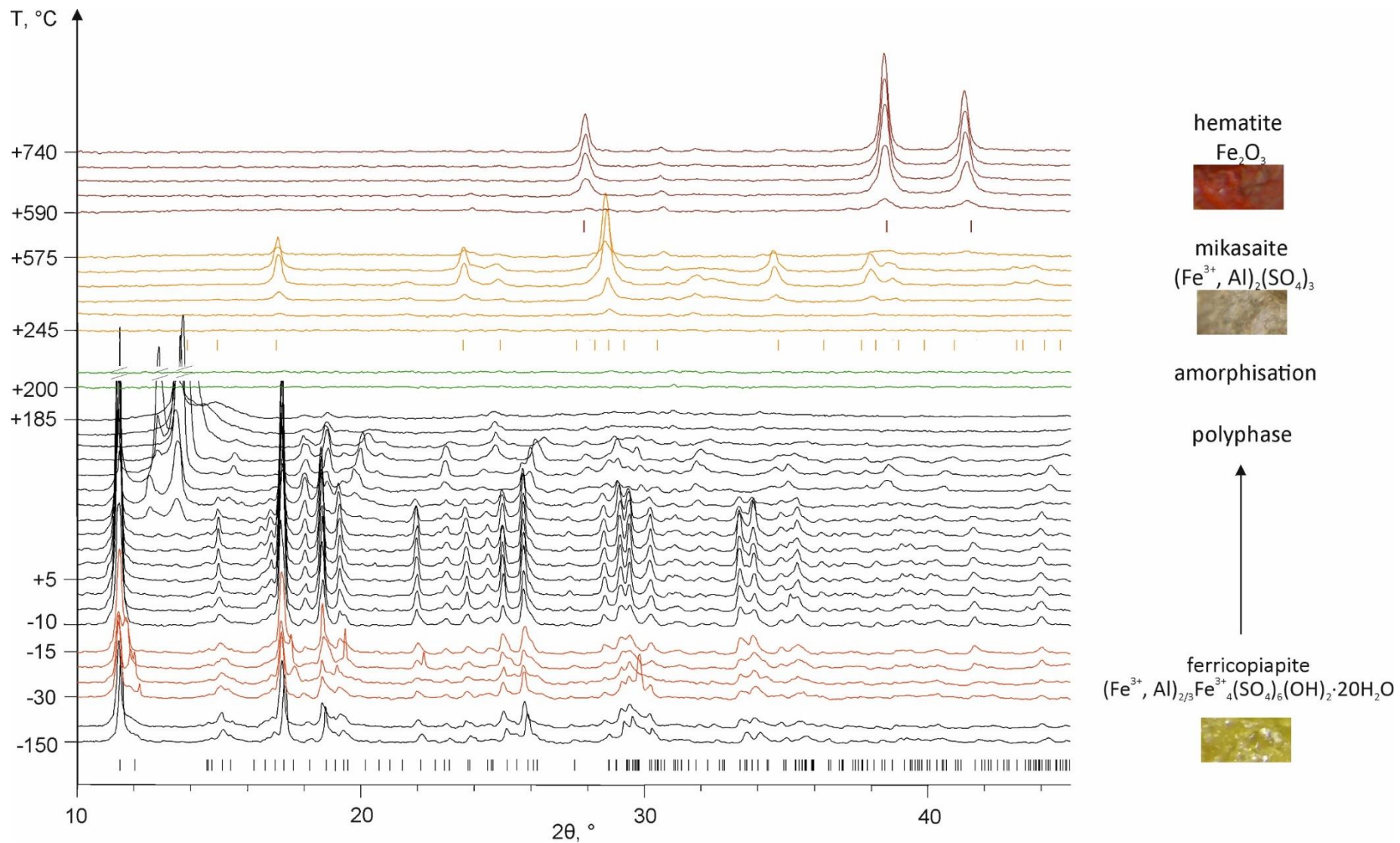


Рисунок 52. Терморентгенограмма феррикопиапита из месторождения Алькапаросса.

Сравнение данных терморентгенографии и вакуумной дегидратации

Минерал феррикопиапит из месторождения Алькапаросса устойчив до $t = 0^{\circ}\text{C}$. С повышением температуры происходит постепенная дегидратация с образованием многофазного вещества, состоящего из соединений гидратированных сульфатов железа, и полная аморфизация при $t = +200^{\circ}\text{C}$. При $t = +245^{\circ}\text{C}$ кристаллизуется фаза безводного сульфата железа – микасаита, которая при $t = +590^{\circ}\text{C}$ переходит в оксид железа (III) – гематит.

Эксперименты показали, что минерал феррикопиапит очень неустойчив, как при повышении температуры, так и при уменьшении давления. При вакуумировании без изменения температуры минерал полностью распадается на менее гидратированные сульфаты железа через 2 ч 15 мин. Однако отмечено способность минерала к восстановлению исходной структуры при нахождении на воздухе при комнатной температуре.

Установлено, что за 4,5 часа под действием вакуума с повышением температуры и без нагрева образуются идентичные фазы (на рисунке 53 синяя кривая соответствует рентгенограмме вещества через 4,5 часов при вакуумировании, красная – рентгенограмме вещества при $t = +50^{\circ}\text{C}$ под вакуумом). Следовательно, при терморентгенографическом исследовании с использованием вакуума ведущим фактор изменения вещества в первые 4,5 часа является не повышение температура, а уменьшение давление.

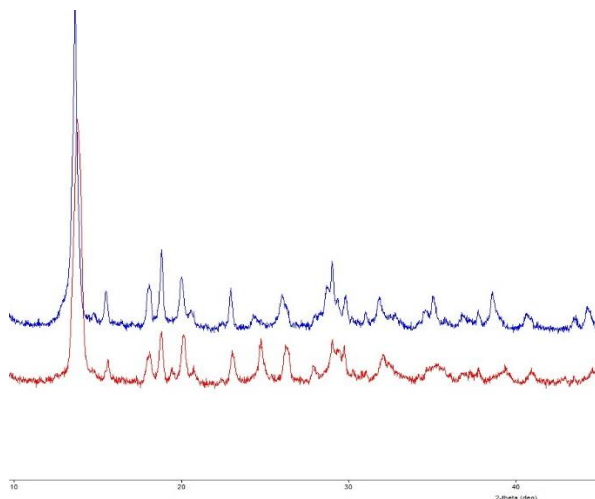


Рисунок 53. Рентгенограмма феррикопиапита через 4,5 часов под вакуумом (синяя) и под вакуумом при $t = +50^{\circ}\text{C}$ (красная).

3.3.6 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Выполнен комплексный термоанализ образца феррикопиапита. На рисунке 54 изображены кривые ТГ и ДСК образца минерала феррикопиапит. Вверху справа указаны рассчитанные формулы вещества на каждой ступени эксперимента. Дегидратация копиапита происходит в 8 ступеней. Минерал устойчив до $t=+59\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход из структуры сульфат-иона происходит в интервале температур от $+577\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+683\text{ }^{\circ}\text{C}$.

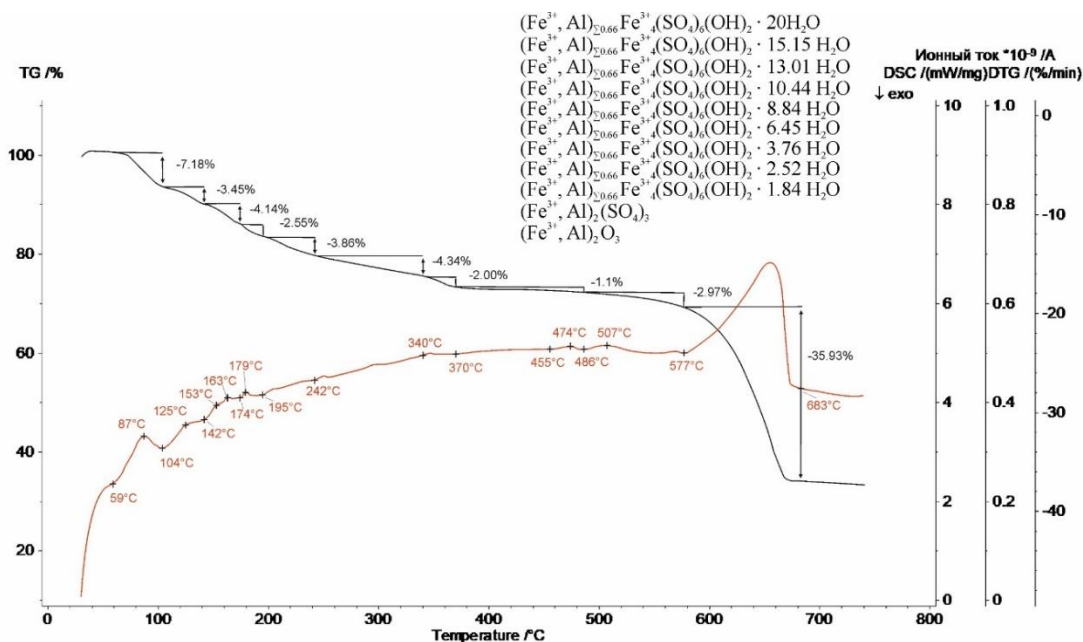


Рисунок 54. Кривые ТГ и ДСК полного термоанализа восстановленного образца феррикопиапита.

На рисунке 55 – фотографии исходного образца феррикопиапита (а) и продукта, полученного в результате нагрева феррикопиапита до $t=+740\text{ }^{\circ}\text{C}$.

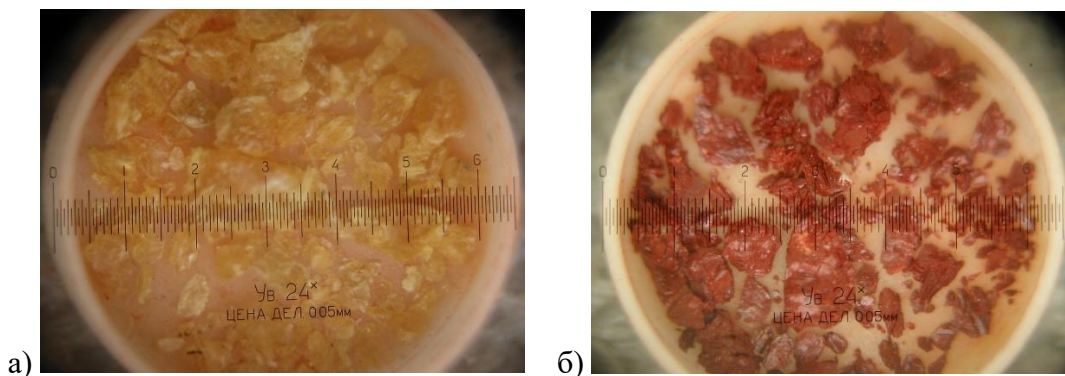


Рисунок 55. Фотографии образца феррикопиапита (а) и продукта нагрева феррикопиапита до $t=+740\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

4. ВЫВОДЫ

1. В ходе работы выполнено комплексное исследование образцов рёмерита, кокимбита и феррикопиапита из месторождения Алькапаросса.
2. Уточнён химический состав и заселённости позиций катионов в кристаллических структурах каждого минерала.
3. Изучено поведение рёмерита, кокимбита и феррикопиапита при нагревании. Минерал рёмерит с формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ устойчив до $t = +85^\circ\text{C}$. Минерал кокимбит с формулой $(\text{Fe}^{3+}_{1.53}\text{Al}_{0.47})_{\Sigma 2}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ устойчив до $t = +151^\circ\text{C}$. Эксперименты показали, что минерал феррикопиапит с формулой $(\square_{0.33}\text{Al}_{0.44}\text{Fe}^{3+}_{0.23})_{\Sigma 1}(\text{Fe}_{0.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1}(\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 1}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ очень чувствителен к изменению как температуры, так давления. Минерал устойчив до $t = +70^\circ\text{C}$. С повышением температуры происходит постепенная дегидратация всех трёх минералов с образованием при температуре около $+250^\circ\text{C}$ фазы безводного сульфата железа – микасаита, которая при $t = +600^\circ\text{C}$ переходит в оксид железа (III) – гематит.
4. Впервые рассчитано тепловое расширение кокимбита. При нагревании элементарная ячейка кокимбита расширяется вдоль оси a и остаётся почти неизменной вдоль оси c , что объясняется особенностями структуры минерала: вдоль оси a кластеры связаны слабыми водородными связями, а вдоль оси c структура соединена через сильные ковалентные связи. Тепловое расширение минерала имеет слабовыраженный анизотропный характер.
5. Выполнен анализ кривых ДСК исследуемых минералов (рис. 57) в интервале стабильности исходной фазы и её дегидратации (т.е. до $t = +400^\circ\text{C}$). На основании рассчитанной энергии, затраченной на удаление воды из структур каждого минерала получено, что наиболее устойчивый минерал – кокимбит (1685 Дж/г), наименее – феррикопиапит (852 Дж/г), что согласуется с результатами терморентгена.

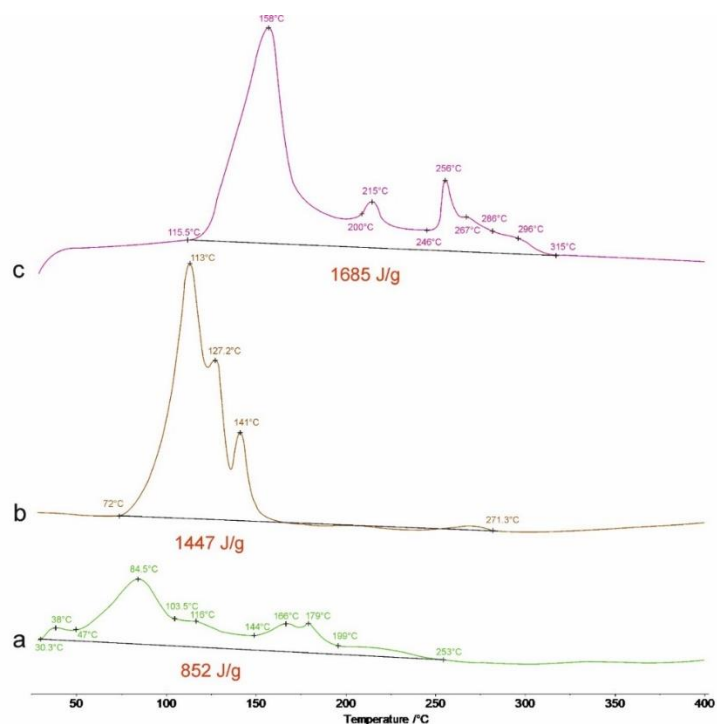


Рисунок 57. Кривые ДСК трёх минералов до $t=+400$ °C): а – феррикоипапита, б – рёмерита, с – кокимбита.

6. Проведены эксперименты по растворению и перекристаллизации минералов рёмерит, кокимбит и коипапит. В ходе растворения кокимбита, содержащего в структуре железа и алюминий в одной позиции, отмечено разделение этих катионов на две отдельные фазы с сохранением соотношений железа и алюминия. Основной фазой перекристаллизации всех трёх минералов является ромбоклаз.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выпускная квалификационная работа по теме «Кристаллохимия и высокотемпературная рентгенография минералов сульфатов железа» явилась первым этапом изучения минералов рёмерит, кокимбит и феррикоипапит для выполнения поставленных целей и задач. Из-за пандемии коронавирусной инфекции не удалось дообработать часть полученных данных (тепловое расширение рёмерита, тепловое расширение коипапита, интерпретация особенностей кристаллической структуры изученного феррикоипапита и рёмерита). При планируемом завершении работ по гранту РФФ, в июне-июле 2020 г. планируется завершить данные этапы.

Абдушина В.Р. *(подпись)*

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ackermann S. et al. Thermodynamic and crystallographic properties of kornelite [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7.75 \text{H}_2\text{O}$] and paracoquimbite [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] // *American Mineralogist*. – 2009. – Т. 94. – №. 11-12. – С. 1620-1628.
2. Anderson J. L., Peterson R. C., Swainson I. P. The atomic structure and hydrogen bonding of deuterated melanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$ // *The Canadian Mineralogist*. – 2007. – Т. 45. – №. 3. – С. 457-469.
3. Arvidson R., Poulet F., Bibring J.-P., Wolf, M. Gendrin A., Morris R.V., Freeman J.J., Langevin Y., Mangold N., and Bellucci G. Spectral reflectance and morphologic correlations in eastern Terra Meridiani, Mars // *Science*. – 2005. – Т. 307. – №. 5715. – С. 1591-1594.
4. Bandy M. C. Mineralogy of three sulphate deposits of northern Chile // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1938. – Т. 23. – №. 11. – С. 669-760.
5. Basciano L. C., Peterson R. C. Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy // *American Mineralogist*. – 2008. – Т. 93. – №. 5-6. – С. 853-862.
6. Basciano L. C., Peterson R. C. Jarosite–hydronium jarosite solid-solution series with full iron site occupancy: mineralogy and crystal chemistry // *American Mineralogist*. – 2007. – Т. 92. – №. 8-9. – С. 1464-1473.
7. Baur, W.H. Die Kristallstruktur von $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ // *Naturwissenschaften* – 1960. – Т. 47. – С. 467.
8. Baur W. H. Die Kristallstrukturbestimmung des Melanterits, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *Naturwissenschaften*. – 1962. – Т. 49. – №. 20. – С. 464-464.
9. Baur W. H. Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (leonhardtite) und $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (rozenite) // *Acta Crystallographica*. – 1962. – Т. 15. – №. 9. – С. 815-826.
10. Baur W. H. On the crystal chemistry of salt hydrates. III. The determination of the crystal structure of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterite) / *Acta Crystallographica*. – 1964. – Т. 17. – №. 9. – С. 1167-1174.
11. Bayliss P., Atencio D. X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals // *The Canadian Mineralogist*. – 1985. – Т. 23. – №. 1. – С. 53-56.
12. Binder A.B., Arvidson R.E., Guinness E.A., Jones K.L., Morris E.C., Mutch T.A., Pieri D.C., and Sagan C. (1977) The geology of the Viking Lander 1 site. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4439–4451.

13. Bishop J. L. et al. Spectral identification of hydrated sulfates on Mars and comparison with acidic environments on Earth //International Journal of Astrobiology. – 2004. – T. 3. – №. 4. – C. 275-285.
14. Bishop J. L. et al. Mineralogy of Juventae Chasma: Sulfates in the light-toned mounds, mafic minerals in the bedrock, and hydrated silica and hydroxylated ferric sulfate on the plateau //Journal of Geophysical Research: Planets. – 2009. – T. 114. – №. E2.
15. Bol'shakov A. P., Ptushko L. I. Alteration products of melanterite from Nikitov mercury ore deposits //International Geology Review. – 1971. – T. 13. – №. 6. – C. 849-854.
16. Borène J. Structure cristalline de la parabutlerite // Bulletin de Minéralogie. – 1970. – T. 93. – №. 2. – C. 185-189.
17. Bruker. TOPAS. Version 6 // 2017. Bruker AXS. Karlsruhe.
18. Bruker-AXS. APEX2. Version 2014.11-0 // 2017. Madison, Wisconsin, USA.
19. Burns, R.G. Ferric sulfates on Mars // Journal Geophysical Research. – 1987. – T. 92. – C. 570-574.
20. Chevrier V. F., Altheide T. S. Low temperature aqueous ferric sulfate solutions on the surface of Mars //Geophysical Research Letters. – 2008. – T. 35. – №. 22.
21. Clark, A.M. Hey's Mineral Index, Mineral Species, Varieties and Synonyms // Chapman and Hall. – 1993. – изд. 3. – C. 852
22. Demartin F. et al. Aluminum-for-iron substitution, hydrogen bonding, and a novel structure-type in coquimbite-like minerals //The Canadian Mineralogist. – 2010. – T. 48. – №. 2. – C. 323-333.
23. Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P. F. The crystal structure of roemerite // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1970. – T. 55. – №. 1-2. – C. 78-89.
24. Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P. F. The crystal structure of butlerite // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1971. – T. 56. – №. 5-6. – C. 751-757.
25. Fanfani L. et al. The copiapite problem: the crystal structure of a ferrian copiapite //American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1973. – T. 58. – №. 3-4_Part_1. – C. 314-322.
26. Fang J. H., Robinson P. D. Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. I. The crystal structure of coquimbite // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1970. – T. 55. – №. 9-10. – C. 1534-1540.
27. Forray F. L., Drouet C., Navrotsky A. Thermochemistry of yavapaiite $KFe(SO_4)_2$: Formation and decomposition //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – T. 69. – №. 8. – C. 2133-2140.

28. Fronczek F. R., Collins S. N., Chan J. Y. Refinement of ferrous sulfate heptahydrate (melanterite) with low-temperature CCD data // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2001. – T. 57. – №. 4. – C. i26-i27.
29. Frost R. L. et al. Characterization of the sulphate mineral coquimbite, a secondary iron sulphate from Javier Ortega mine, Lucanas Province, Peru—Using infrared, Raman spectroscopy and thermogravimetry // *Journal of Molecular Structure*. – 2014. – T. 1063. – C. 251-258.
30. Gaines, R.V., Skinner, C.W., Foord, E.E., Mason, B., and Rozenzweig, A. *Dana's New Mineralogy—The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*. – 1997. – изд. 8. – C. 1819
31. Gendrin A., Mangold N., Bibring J.-P., Langevin Y., Gondet B., Poulet F., Bonello G., Quantin C., Mustard J., Arvidson R., and LeMouelic S. Sulfates in marian layered terrains: The OMEGA/Mars Express view // *Science*. – 2005. – T. 307. – C. 1587-1591.
32. Giacobazzo C., Menchetti S. Sulla struttura della amarantite // *Rend Soc Ital Mineral Petrol*. – 1969. – T. 25. – C. 399-406.
33. Giacobazzo C., Menchetti S., Scordari F. Crystal structure of coquimbite // *Atti della accademia nazionale dei lincei rendiconti-classe di scienze fisiche-matematiche & naturali*. – 1970. – T. 49. – №. 1-2. – C. 129-+.
34. Giacobazzo C., Menchetti S., Scordari F. Crystal structure of coquimbite // *Atti della accademia nazionale dei lincei rendiconti-classe di scienze fisiche-matematiche & naturali*. – 1970. – T. 55. – C. 1534-1540.
35. Giester G., Lengauer C. L., Redhammer G. J. Characterization of the $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solid-solution series, and the nature of poitevinite, $(\text{Cu}, \text{Fe}) \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *The Canadian Mineralogist*. – 1994. – T. 32. – №. 4. – C. 873-884.
36. Giester G., Miletich R. Crystal-structure and thermal-decomposition of the coquimbite-type compound $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ // *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*. – 1995. – №. 5. – C. 211-223.
37. Hawthorne F. C. Towards a structural classification of minerals: The $\text{VI}^{\text{M}}\text{IV}^{\text{T}}\text{T}_2\Phi_n$ minerals // *American Mineralogist*. – 1985. – T. 70. – №. 5-6. – C. 455-473..
38. Hyde B. C. et al. Methods to analyze metastable and microparticulate hydrated and hydrous iron sulfate minerals // *American Mineralogist*. – 2011. – T. 96. – №. 11-12. – C. 1856-1869.
39. Jakosky B. M., Christensen P. R. Global duricrust on Mars: Analysis of remote-sensing data // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1986. – T. 91. – №. B3. – C. 3547-3559.
40. Jambor J. L., Nordstrom D. K., Alpers C. N. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2000. – T. 40. – №. 1. – C. 303-350.

41. Jerz J. K., Rimstidt J. D. Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact // *American Mineralogist*. – 2003. – T. 88. – №. 11-12. – C. 1919-1932.
42. John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, Monte C. Nichols vol. V, Borates, Carbonates, Sulfates // *Handbook of Mineralogy*. - Chantilly: Mineralogical Society of America, 2010.
43. Johnson J. R. et al. Mineralogic constraints on sulfur-rich soils from Pancam spectra at Gusev crater, Mars // *Geophysical Research Letters*. – 2007. – T. 34. – №. 13.
44. Jolly J. H., Foster H. L. X-ray diffraction data of aluminocopiapite // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1967. – T. 52. – №. 7-8. – C. 1220-1223.
45. King J. H., Papitashvili N. E. Solar wind spatial scales in and comparisons of hourly Wind and ACE plasma and magnetic field data // *Journal of Geophysical Research: Space Physics*. – 2005. – T. 110. – №. A2.
46. Klingelhöfer G. et al. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer // *Science*. – 2004. – T. 306. – №. 5702. – C. 1740-1745.
47. Kong W. G., Wang A., Chou I. M. Experimental determination of the phase boundary between kornelite and pentahydrated ferric sulfate at 0.1 MPa // *Chemical Geology*. – 2011. – T. 284. – №. 3-4. – C. 333-338.
48. Kossenberg M., Cook A. C. Weathering of sulphide minerals in coal: production of ferrous sulphate heptahydrate // *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*. – 1961. – T. 32. – №. 253. – C. 829-830.
49. Kubisz J. Rozenite, $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, a new mineral // *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Series of the Science of Geology and Geography*. – 1960. – T. 8. – C. 107-113.
50. Kwangchih Tu; Pingyen Hsieh; Shusen Yin. Zincobtryogen and zincocopiapite - two new varieties of sulfate minerals // *Acta Geologica Sinica*. – 1964. – T. 44. – C. 99-101.
51. Lane M. D., Dyar M. D., Bishop J. L. Spectroscopic evidence for hydrous iron sulfate in the Martian soil // *Geophysical Research Letters*. – 2004. – T. 31. – №. 19.
52. Lane M. D. Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals // *American Mineralogist*. – 2007. – T. 92. – №. 1. – C. 1-18.
53. Lane M. D. et al. Mineralogy of the Paso Robles soils on Mars // *American Mineralogist*. – 2008. – T. 93. – №. 5-6. – C. 728-739.
54. Lane M. D. et al. Mid-infrared emission spectroscopy and visible/near-infrared reflectance spectroscopy of Fe-sulfate minerals // *American Mineralogist*. – 2015. – T. 100. – №. 1. – C. 66-82.

55. Lazaroff N., Sigal W., Wasserman A. Iron oxidation and precipitation of ferric hydroxysulfates by resting *Thiobacillus ferrooxidans* cells // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1982. – T. 43. – №. 4. – C. 924-938.
56. Le Fur Y., Coingboy. J, Bassi G. Structure des sulfates monohydrates monocliniques des metaux de transition $mSO_4 \cdot nH_2O$ ($m = Mn, Fe, Co, Ni$ et Zn) // *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences serie c.* – 1966. – T. 262. – №. 8. – C. 632-&.
57. Li Guowu; Xiong Ming; Ding Kuishou; Qing Kezhang; Xu Yingxin; Fang Tonghui, Kuangwu Xuebao. A New Superstructure in Copiapite // *Acta Mineralogica Sinica.* – 2010. – №. 1. – C. 1-8.
58. Majzlan J. et al. Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite, $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ // *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2004. – T. 31. – №. 8. – C. 518-531.
59. Majzlan J., Botez C., Stephens P. W. The crystal structures of synthetic $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ and the type specimen of lausenite // *American Mineralogist.* – 2005. – T. 90. – №. 2-3. – C. 411-416.
60. Majzlan J., Kiefer B. An X-ray-and neutron-diffraction study of synthetic ferricopiapite, $Fe_{14/3}(SO_4)_6(OD, OH)_2(D_2O, H_2O)_{20}$, and ab initio calculations on the structure of magnesiocopiapite, $MgFe_4(SO_4)_6(OH)_2(H_2O)_{20}$ // *The Canadian Mineralogist.* – 2006. – T. 44. – №. 5. – C. 1227-1237.
61. Majzlan J. et al. Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ // *European Journal of Mineralogy.* – 2006. – T. 18. – №. 2. – C. 175-186.
62. Majzlan J., Michallik R. The crystal structures, solid solutions and infrared spectra of copiapite-group minerals // *Mineralogical Magazine.* – 2007. – T. 71. – №. 5. – C. 553-569.
63. Mereiter K. Die Kristallstruktur von Rhomboklas, $H_5O_2 \cdot \{Fe [SO_4]_2 \cdot 2H_2O\}$ – // *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen.* – 1974. – T. 21. – №. 3-4. – C. 216-232.
64. Millikin R.E., Swayze G.A., Arvidson R.E., Bishop J.L., Clark R.N., Ehlmann B.L., Green R.O., Grotzinger J.P., Morris R.V., Murchie S.L., Mustard J.F., and Weitz C. Opaline silica in young deposits on Mars // *Geology.* – 2008. – T. 36. – №. 11. – C. 847-850.
65. Morris R. V. et al. Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Meridiani Planum, Mars: Opportunity's journey across sulfate-rich outcrop, basaltic sand and dust, and hematite lag deposits // *Journal of Geophysical Research: Planets.* – 2006. – T. 111. – №. E12.

66. Murchie S. et al. Evidence for the origin of layered deposits in Candor Chasma, Mars, from mineral composition and hydrologic modeling //Journal of Geophysical Research: Planets. – 2009. – T. 114. – №. E2.
67. Mutch T. A. et al. The geology of the Viking Lander 2 site //Journal of Geophysical Research. – 1977. – T. 82. – №. 28. – C. 4452-4467.
68. Najorka J. et al. Single-crystal X-ray diffraction study of synthetic sodium–hydronium jarosite // Physics and Chemistry of Minerals. – 2016. – T. 43. – №. 5. – C. 377-386.
69. Peterson R. C., Roeder P. L., Zhang Y. The atomic structure of siderotil,(Fe, Cu) SO₄· 5H₂O //The Canadian Mineralogist. – 2003. – T. 41. – №. 3. – C. 671-676.
70. Peterson R. C. The relationship between Cu content and distortion in the atomic structure of melanterite from the Richmond mine, Iron Mountain, California // The Canadian Mineralogist. – 2003. – T. 41. – №. 4. – C. 937-949.
71. Peterson R. C., Valyashko E., Wang R. The atomic structure of (H₃O) Fe₃⁺ (SO₄)₂ and rhomboclase,(H₅O₂) Fe₃⁺ (SO₄)₂· 2H₂O //The Canadian Mineralogist. – 2009. – T. 47. – №. 3. – C. 625-634.
72. Putz H. and Brandenburg K. Diamond-crystal and molecular structure visualization crystal impact // Rathausgasse. – 2014. – T. 30. – C. 1997-2000.
73. Roach L. H. et al. Testing evidence of recent hydration state change in sulfates on Mars //Journal of Geophysical Research: Planets. – 2009. – T. 114. – №. E2.
74. Robinson P. D., Fang J. H. Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates: II. The crystal structure of paracoquimbite //American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1971. – T. 56. – №. 9-10. – C. 1567-1572.
75. Robinson P.D., Fang J.H. Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates. III. The crystal structure of kornelite // American Mineralogist. - 1973. - T.58. – C. 515-539.
76. Scordari F. The crystal structure of hohmannite, Fe₂ (H₂O)₄ [(SO₄)₂O]. 4H₂O and its relationship to amarantite, Fe₂ (H₂O)₄ [(SO₄)₂O]. 3H₂O // Mineralogical Magazine. – 1978. – T. 42. – №. 321. – C. 144-146.
77. Scordari F. Fibroferrite: a mineral with a {Fe (OH)(H₂O)₂ SO₄} spiral chain and its relationship to Fe (OH) SO₄, butlerite and parabutlerite // Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen. – 1981. – T. 28. – №. 1. – C. 17-29.
78. Scordari F., Ventruti G., Gualtieri A. F. The structure of metahohmannite, Fe₂₃₊ [O (SO₄)₂]· 4H₂O, by in situ synchrotron powder diffraction // American Mineralogist. – 2004. – T. 89. – №. 2-3. – C. 365-370.

79. Sheldrick G. M. New features added to the refinement program SHELXL since 2008 are described and explained // *Acta Crystallographica C*. – 2015. – Т. 71. – С. 3-8.
80. Spratt H. J. et al. Location of hydrogen atoms in hydronium jarosite // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2014. – Т. 41. – №. 7. – С. 505-517.
81. Strunz, H., and Nickel, E. (2001) *Strunz mineralogical tables: Chemical structural mineral classification system* // Schweizerbart. – 2001. – изд. 9. – С. 870
82. Süsse P. Crystal structure of amarantite // *Naturwissenschaften*. – 1967. – Т. 54. – №. 24. – С. 642-643.
83. Süsse P. The crystal structure of amarantite, $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 1968. – Т. 127. – №. 1-6. – С. 261-275.
84. Süsse P. The crystal structure of copiapite // *N Jahrb Mineral Monatsh*. – 1970. – Т. 286. – С. 287.
85. Süsse P. Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 1972. – Т. 135. – №. 1-6. – С. 34-55.
86. Thomas J. N., Robinson P. D., Fang J. H. Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. IV. The crystal structure of quenstedtite // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1974. – Т. 59. – №. 5-6. – С. 582-586.
87. Tiegeng L., Guohong G., Lin Y. Discovery and investigation of zinc-melanterite in nature // *Acta Mineral Sinica*. – 1995. – Т. 15. – С. 286-290.
88. Vaniman D. T. et al. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars // *Nature*. – 2004. – Т. 431. – №. 7009. – С. 663-665.
89. Ventruti G. et al. In situ high-temperature XRD and FTIR investigation of hohmannite, a water-rich Fe-sulfate, and its decomposition products // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – Т. 119. – №. 3. – С. 1793-1802.
90. Vlasov V. V., Kuznetsov A. V. Melanterite and the product of its alteration // *Zapiski Vses Mineralog. Obshch*. – 1962. – Т. 91. – С. 490-492.
91. Wang A. et al. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 2006. – Т. 70. – №. 24. – С. 6118-6135.
92. Wang A., Ling Z. C. Ferric sulfates on Mars: A combined mission data analysis of salty soils at Gusev crater and laboratory experimental investigations // *Journal of Geophysical Research: Planets*. – 2011. – Т. 116. – №. E7.
93. Weitz C. M. et al. Geologic relationships between gray hematite, sulfates, and clays in Capri Chasma // *Journal of Geophysical Research: Planets*. – 2012. – Т. 117. – №. E11.

94. Wildner M., Giester G. The crystal structures of kieserite-type compounds. I, Crystal structures of Me (II) SO₄ · H₂O (Me= Mn, Fe, Co, Ni, Zn) // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. – 1991. – №. 7. – C. 296-306.