САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Шорец Ольга Юрьевна

Термическое расширение и фазовые превращения эксгаляционных сульфатов щелочных металлов - минералов вулкана Толбачик (п-ов Камчатка) и их синтетических аналогов

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор геолого-минералогических наук
С.К. Филатов

Санкт–Петербург
2022

Оглавление

Введение..... 4

Глава 1. Кристаллохимия и минералогия эксгаляционных сульфатов щелочных металлов – минералов вулкана Толбачик (п-ов. Камчатка) и их синтетических аналогов (обзор литературы)..... 11

1.1. Минералогия и геология сульфатов щелочных металлов на вулкане Толбачик..... 11

1.2. Время и место отбора проб безводных сульфатов K и Na..... 13

1.3. Двойные системы Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 и Li_2SO_4-K_2SO_4…… 15

1.3.1. Кристаллохимия сульфатов системы Na_2SO_4-K_2SO_4..... 15

1.3.2. Минералы системы Na_2SO_4-K_2SO_4..... 21

1.3.3. Новый сульфатный минерал добровольскийит..... 24

1.3.4. Система Li_2SO_4-Na_2SO_4..... 26

1.3.5. Система Li_2SO_4-K_2SO_4..... 29

Глава 2. Методы исследований..... 31

2.1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов..... 31

2.2. Метод порошковой рентгеновской дифрактомерии..... 32

2.3. Метод порошковой терморентгенографии..... 32

2.4. Комплексный Термический анализ..... 34

Глава 3. Новый минерал беломаринаит $KNaSO_4$ – сульфат вулканических эксгаляций вулкана Толбачик..... 35

3.1. Место взятия, морфология и физические свойства беломаринаита 35

3.2. Рентгенофазовый анализ природного образца..... 36

3.3. Химический состав беломаринаита..... 38

3.4. Кристаллическая структура беломаринаита..... 38

3.5. Данные термического анализа беломаринаита (ДСК/ТГ)..... 43

3.6. Полиморфные переходы беломаринаита $KNaSO_4$ в интервале 20-800 °C по монокристальным рентгендифракционным данным..... 45

3.7. Термические фазовые превращения и термическое расширение беломаринаита..... 51

Глава 4. Синтез, термические фазовые превращения и термическое расширение синтетического аналога добровольскийта и продуктов его фазовых превращений..... 58

4.1. Синтез аналога нового минерала добровольскийита..... 58

4.2. Термические превращения и термическое расширение в $Na_4Ca(SO_4)_3$..... 59
4.3. Термические превращения и термическое расширение в $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$……. 63
4.4. Сопоставление термического расширение синтетических аналогов добровольскийита..... 66
Глава 5. Термическое поведение материалов системы Na_2SO_4–K_2SO_4..... 71
5.1. Методика синтеза двойных сульфатов систем Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4 и Li_2SO_4–K_2SO_4..... 71
5.2. Термические фазовые превращения и термическое расширение полиморфов Na_2SO_4..... 71
5.3. Термические фазовые превращения и термическое расширение полиморфов K_2SO_4..... 75
5.4. Термические фазовые превращения и термическое расширение двойных сульфатов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4..... 77
5.5. Сопоставление термического поведения сульфатов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4..... 91
Глава 6. Термическое поведение соединений и твердых растворов систем Li_2SO_4-Na_2SO_4 и Li_2SO_4-K_2SO_4…… 97
6.1. Термические фазовые превращения и термическое расширение полиморфов Li_2SO_4..... 97
6.2. Термические фазовые превращения и термическое расширение двойного сульфата в системе Li_2SO_4–Na_2SO_4..... 101
6.3. Термические фазовые превращения и термическое расширение двойного сульфата $LiKSO_4$ в системе Li_2SO_4-K_2SO_4..... 104
Основные результаты..... 108
Перечень сокращений и условных обозначений..... 112
Список литературы..... 113
Приложения..... 122

Введение

Актуальность темы работы

Интерес к термическим преобразованиям кристаллических веществ обусловлен тем, что вещество Земли является преимущественно кристаллическим и одним из основных параметров его существования оказывается температура, в частности, это относится прежде всего к зонам активного вулканизма. Изучение минеральных парагенезисов современных флюидных потоков в природных системах актуально для решения базовых проблем рудогенеза в связи с базальтовым вулканизмом в наземных и подводных условиях, определения рудоносной перспективности вулканогенных формаций, а также изучения металлогении островодужных систем.

Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ) 1975–1976 гг. и Трещинное Толбачинское извержение (ТТИ) 2012–2013 гг. являются одними из наиболее изученных извержений среди приблизительно 500 надводных вулканов Земли (Вергасова, Филатов, 1993; Вергасова, Филатов, 2012; Вергасова, Филатов, 2016; Вергасова и др., 2017; Филатов и др., 2015; Филатов и др., 2018; Пеков и др., 2020; и др.). Активная фумарольная деятельность на лавовых потоках и шлаковых конусах, которая началась по окончании Большого трещинного Толбачинского извержения (Большое трещинное Толбачинское извержение, 1984) характеризуется широким развитием температурных неоднородностей, значительным преобразованием изверженных пород под воздействием фумарольных газов и формированием разнообразных минеральных фаз и рудных скоплений в участках выхода вулканических газов в широком интервале температур. Исследование минералов вулканических эксгаляций носит фундаментальный характер и является неотъемлемой частью изучения таких геологических явлений, как вулканические извержения.

Одной из основных задач исследования эруптивных процессов является изучение состава летучих компонентов магмы, магматических газов. Большое разнообразие анионов, катионов и их комплексов в вулканических газаз этих извержений привели к многообразию минеральных фаз. Этому были посвящены многие монографии и обзорные статьи, в частности ((Волынцев и др., 1978; Большое трещинное Толбачинское извержение, 1984; Мархинин, 1980; Филатов и др., 1992; Кривовичев, Филатов, 2001; Пеков и др., 2020; и др.).

Доступность сбора минеральных фаз вулканических эксгаляций по сравнению с отбором вулканических газов позволяет получить более информативный материал для изучения переноса вещества вулканическими газами.

Настоящая работа посвящена одному из классов минералов – сульфатам, в основном, щелочных металлов, поскольку только за последние 8 лет на вулкане Толбачик обнаружено

более 20 новых минералов сульфатов. Как хорошо известно, среди сульфатов наиболее распространены в природе сульфаты Na и K (кларк натрия – 2.64 ат %, калия – 1.42 ат % у лития, 0.004 ат %) (Clarke, Washington, 1924).

Измерения как электрических, так и тепловых свойств этих систем привлекли внимание многих авторов, поскольку они предлагаются в качестве потенциальных электролитов для применения в детекторах (Heed et al., 1977; Imanaka et al., 1985).

Существенная часть диссертационной работы посвящена теме термических деформаций минералов вулканических эксгаляций и их синтетических аналогов. Основным методом изучения минералов в условиях переменной температуры является терморентгенография. Именно этот метод используется нами для изучения термического расширения и фазовых превращений сульфатов щелочных металлов.

Как уже упоминалось, исследования продуктов БТТИ и ТТИ сделали эти извержения наиболее информативными относительно изучения минералов вулканических эксгаляций и позволили выполнить некоторые обобщения в области эксгаляционных минералов, в частности минералов сульфатов. Пионерскими работами в этой области послужили работы вулканологов-кристаллохимиков Ленинградского (Санкт-Петербургского) государственного университета (рук. проф. С.К. Филатова) и минералогов Института вулканологии позднее Институт вулканологии и сейсмологии (ИВиС) ДВО РАН (рук. к.г.-м.н. Л.П. Вергасова), которые привели к получению следующих результатов:

- введена генетическая группа минералов вулканических эксгаляций (Вергасова, Филатов, 1993);
- обобщена и систематизирована кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров (Кривовичев, Филатов, 2001);
- охарактеризованы порядка 150 минералов вулканических эксгаляций, открыты порядка 50 новых минеральных видов (Вергасова, Филатов, 2012; 2016; Вергасова и др., 2022).

Впоследствии к исследованиям минералов вулканических эксгаляций Толбачинского дола подключилась группа профессора МГУ, член.-корра. РАН Игоря Викторовича Пекова. Результаты минералого-вулканологических исследований МГУ обогатила присоединившаяся к этим работам кристаллохимическая группа академика Дмитрия Юрьевича Пущаровского.

Позднее к исследованиям на вулкане Толбачик подключились также группа профессора СПбГУ, д.г.-м.н. Олег Иоханнесовича Сийдры и доцента кафедры, д.г.-м.н. Евгения Васильевича Назарчука. Значительный вклад в кристаллохимические исследования новых минеральных видов БТТИ и ТТИ внесли также и другие структурщики СПбГУ: профессор,

член.-корр РАН д.г.-м.н. Сергей Владимирович Кривовичев и профессор, д.г.-м.н. Сергей Николаевич Бритвин и др. Также можно отметить появление новой молодежной группы вулканологов-кристаллохимиков к.г-м.н. А.П. Шаблинского. Набирает темпы вулканологическая группа лаборатории минералогии ИВиС ДВО РАН и кафедры кристаллографии СПбГУ к.г.-м.н. Е.С. Житовой.

В результате количество новых минеральных видов эксгаляционных минералов в продуктах Толбачинского извержения превысило первую сотню. Залогом успехов в исследовании минералов вулканических эксгаляций в Толбачинском доле оказалось более чем 40-летнее сотрудничество минералогов-вулканологов института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (Л.П. Вергасова и др.) с кристаллохимиками СПбГУ (С.К. Филатов и др.).

Цель работы

Главной целью данной работы являлось исследование кристаллохимии и минералогии синтезированных и природных сульфатов щелочных металлов, прреимущественно минералов вулканических эксгаляций.

Задачи исследования:

1. Характеризация нового минерала беломаринаита (уточнение кристаллической структуры, определение хим. состава и т.д.).

2. Изучение структурного термического поведения беломаринаита: обнаружение полиморфных переходов и новых полиморфов, определение их кристаллической структуры, коэффициентов термического расширения, характеристика анизотропии расширения.

3. Изучение термического поведения фаз систем Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4, Li_2SO_4–K_2SO_4 и некоторых фаз системы Na_2SO_4–$CaSO_4$: обнаружение фазовых переходов и определение коэффициентов термического расширения, характеристика анизотропии расширения.

4. Синтез аналога нового минерального вида добровольскийита, изучение его термического поведения и определение коэффициентов термического расширения продуктов его разложения.

Научная новизна

В результате проведенных исследований:

– открыт новый минеральный вид беломаринаит. Впервые на природном материале по монокристальным данным определена его кристаллическая структура.

– обнаружены новая полиморфная модификация беломаринаита (*P*-3*m*1), синтетического аналога добровольскийита (*P*6$_3$/*mmc*) и твердые растворы на основе добровольскийита;

– выполнено пять уточнений кристаллических структур беломаринаита при различных темературах по монокристальным данным, на основании этих данных изучены полиморфные переходы и процессы «порядок – беспорядок» в системе Na_2SO_4–K_2SO_4;

– установлено, что высокотемпературные полиморфы большинства систем сульфатов щелочных металлов, а также добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$ относятся к гексагональной сингонии (пр. гр. *P*6$_3$/*mmc*);

– изучены термические твердофазные превращения, включая разложение и полиморфные переходы, а также термическое расширение 18 сульфатов и твердых растворов систем Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4, Li_2SO_4–K_2SO_4 и Na_2SO_4–$CaSO_4$; расширены базы данных по кристаллическим структурам и термическому расширению кристаллических фаз.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные структурные данные о новом минеральном виде включены в базу данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) и могут быть использованы для дополнения сведений о минеральных ассоциациях. Полученные данные о термическом расширении более чем 18 соединений и твердых растворов позволят дополнить базу данных коэффициентов термического расширения. Систематическое использование метода терморентгенографии позволило выделить несколько новых полиморфных модификаций в исследуемых системах.

Методология и методы исследования

Основными методами исследования являлись:

1. Рентгендифракционные методы, включая рентгеноструктурный анализ моно- и поликристаллов. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводился на монокристальных дифрактометрах Bruker Smart Apex и Bruker Kappa Apex Duo. Для решения и уточнения кристаллических структур использовались программные комплексы SHELX и Jana 2006. Порошковая рентгенография проводилась на дифрактометре Rigaku Miniflex II.
2. Терморентгенография поликристаллов. Порошковая терморентгенография выполнена на дифрактометре Rigaku Ultima IV.
3. Оптические константы минерала измерялись традиционными методами, принятыми в минералогии.
4. Методы термического анализа (ДСК и ТГ).

Защищаемые положения:

1. Фазы систем Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4 и Li_2SO_4–K_2SO_4 имеют низкотемпературные и высокотемпературные модификации. За исключением Li-содержащих фаз (Li_2SO_4 и $LiNaSO_4$), высокотемпературные полиморфы относятся к гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3/mmc$). Такой же высотемпературный полиморф обнаружен у синтетического аналога добровольскийита.
2. Открыт новый минеральный вид беломаринаит $KNaSO_4$. Рашифровка его кристаллической структуры при комнатной температуре показала, что беломаринаит кристаллизуется в нецентросимметричной пр. гр. $P3m1$, которая отличает его от двух соседних природных членов ряда Na_2SO_4-K_2SO_4 афтиталита и натроафтиталита.
3. Уточнение кристаллической структуры беломаринаита $KNaSO_4$ при повышеных температурах показало: при нагревании беломаринаит испытывает два обратимых полиморфных превращения, обусловленных процессами «порядок-беспорядок» Na и K, в результате чего структура становится гексагональной при температурах выше 470 °C.
4. На основании данных порошковой терморентгенографии синтететического аналога добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$ установлено исчезновение с повышением температуры (при 300 °C) его сверхструктуры ($3a\times3b\times3c$) относительно беломаринаита, добровольскийит разлагается с образованием глауберита $Na_2Ca(SO_4)_2$ и твердого раствора $P6_3/mmc$-фазы $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ обедненного натрием по сравнению с добровольскийитом. Выше 530 °C твердый раствор постепенно обогащается натрием, глауберит исчезает, появляется ангидрит $CaSO_4$, который растворяется в твердом растворе выше 720 °C, образуя новый гомогенный гексагональный $P6_3/mmc$-полиморф – твердый раствор $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в двух экспедициях на действующий вулкан Толбачик (п-ов. Камчатка), отборе продуктов вулканических эксгаляций, обнаружении во взятой ранее М.Г. и А.Б. Белоусовыми пробе нового минерала беломаринаита и его исследованиях. Ей проведено большое число синтезов поликристаллических образцов, выполнен рентгенофазовый анализ всех образцов, получены массивы монокристальных рентгендифракционных данных, она принимала участие в расшифровке кристаллической структуры нового минерала беломаринаита. Автор участвовал в постановке задачи для терморентгенографических измерений, их обработке и интерпретации, ДСК и ТГ. Количественно обработано около 800 дифрактограмм снятых при различных температурах, результаты представлены графически. По ним изучалось термическое поведение химических соединений и твердых растворов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 107 наименований и приложений. Диссертация изложена на 125 стр., включая 57 таблиц и 57 рисунков.

В первой главе приводится обзор литературы: рассматриваются фазовые диаграммы и кристаллические структуры сульфатов щелочных металлов в системах Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4, Li_2SO_4–K_2SO_4 и Na_2SO_4–$CaSO_4$, минералах, образующихся в системе Na_2SO_4–K_2SO_4. Кроме того в первой главе приведены данные о новом минеральном виде добровольскийите потому, что в данной работе был проведен синтез и исследование его термического расширения.

Во второй главе описываются основные методы экспериментальных иссследований, в частности метод терморентгенографии. Уместно упомянуть, что в данном диссертационном исследовании широко используется нестандартный метод терморентгенографии. Многие рентгенографические съемки проводились не только с целью определения фазовых отношений в минералах и их термического расширения, но также для выполнения модельного синтеза мономинерального состава фаз. Подробнее это будет рассмотрено в главе 5.

В главах 3-6 сосредоточены основные результаты работы. Материал диссертации включает синтез, исследование термического расширения сульфатов щелочных металлов и их фазовые соотношения, и изучение нового минерального вида.

Апробация результатов

Результаты работы представлены в пяти статьях – одна в Mineralogical Magazine, три в журнале Физика и химия стекла, одна в журнале Вулканология и Сейсмология и доложены на международных, российских и молодежных конференциях в 5 устных докладах и ряде стендовых сообщений (всего 10 конференций): XVI Молодежная научно-практическая конференция «Современные исследования в геологии». Санкт-Петербург, 26–28 октября 2018; XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – “Функциональные материалы: синтез, свойства, применение”, Санкт-Петербург, 4–6 декабря 2018; XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction AND Spectroscopy of Minerals. Dedicated to the memory of Academician E.S. Fedorov. Апатиты, 1–5 июля 2019; Научные чтения, посвященные 70-летию кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ «Кристаллохимия в пространстве и времени». Москва, 2019.; XVII молодежная конференция ИХС РАН. Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2019; IV Конференция и Школа для молодых ученых Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (ТРРН-4)». Санкт-Петербург, 19–21 октября 2020; IUCr High-Pressure Workshop. Новосибирск, 1–6 февраля 2021; X Национальная кристаллохимическая

конференция. Приэльбрусье, 5–9 июля 2021; второй международный симпозиум «химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» Санкт-Петербург, 6–8 декабря 2021.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность за предоставление темы работы, руководство и советы своему научному руководителю профессору кафедры кристаллографии д.г.-м.н. С.К. Филатову.

Автор глубоко признателен, заведующей лабораторией СХО ИХС РАН, Р.С. Бубновой за всестороннюю поддержку, советы и неоценимый вклад в данную работу. Искренние благодарности Л. П. Вергасовой за обучение минералогии вулканических эксгаляций, М.Г. Кржижановской, В.А. Фирсовой, А.П. Шаблинскому, С.Н. Волкову и всем сотрудникам лаборатории СХО ИХС РАН и кафедры кристаллографии ИНоЗ СПбГУ, которые способствовали выполнению этой работы. Отдельную благодарность автор выражает своим родителям, Сапрыкину Юрию Викторовичу и Сапрыкиной Татьяне Ивановне, и своему мужу Шорец Кондрату Сергеевичу, без которых данная работа была бы невозможна.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 19-35-90094 и 18-29-12106, а также гранта РНФ 22-13-00317.

Глава 1. Кристаллохимия и минералогия эксгаляционных сульфатов щелочных металлов - минералов вулкана Толбачик (п-ов. Камчатка) и их синтетических аналогов (обзор литературы)

Поскольку при выполнении данной работы был открыт новый сульфатный минеральный вид, то для определения его места среди других сульфатов в первой главе дан краткий обзор кристаллохимии и минералогии сульфатов щелочных металлов. Особое внимание было уделено фазовым отношениям в двойной системе Na_2SO_4-K_2SO_4 и минералам, образующимся в ней.

В первой главе описано кристаллическое строение фаз изучаемых в данной работе. Систематика данных структур построена на том, как тетраэдры SO_4, объединяются с другими полиэдрами. В обзоре по сульфатам (Hawthorne et al., 2000) были выделены структуры по типу объединения тетраэдров SO_4 с октаэдрами 2-х и 3-х валентных катионов:

- структуры с несвязанными тетраэдрами SO_4;
-структуры с островными гетерополиэдрическими кластерами, цепочечные структуры из тетраэдров SO_4 и октаэдров;
- слоистые структуры из тетраэдров SO_4 и октаэдров;
- каркасные структуры из тетраэдров SO_4 и октаэдров.

Ниже описаны структуры, которые относятся к двойным системам Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 и Li_2SO_4-K_2SO_4, а также дано описание минерала добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$ и его структуры, поскольку при выполнении данной работы был проведен синтез данного сульфата и изучено его термическое поведение.

1.1. Минералогия сульфатов щелочных металлов на вулкане Толбачик

Изучение минеральных парагенезисов современных флюидных потоков в природных системах актуально для решения базовых проблем рудогенеза в связи с базальтовым вулканизмом в наземных и подводных условиях, определения рудоносной перспективности вулканогенных формаций, а также изучения металлогении островодужных систем.

Как уже было сказано, на вулкане Толбачик обнаружено большое разнообразие сульфатов. Особое место среди них занимают безводные и водные сульфаты, среди которых много сульфатов щелочных металлов. За последние 8 лет было обнаружено более 20 новых минеральных видов сульфатов, прежде всего Na и K (см. приложение 1).

Активная фумарольная деятельность на лавовых потоках и шлаковых конусах, начавшаяся по окончании Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, 1984)

(БТТИ, с 15 сентября 1975 г. на Северном прорыве (СП) и с 10 декабря 1976 г. на Южном прорыве (ЮП)) характеризуется широким развитием температурных неоднородностей, значительным преобразованием изверженных пород под воздействием фумарольных газов и формированием разнообразных минеральных новообразований и рудных скоплений в участках поверхностной разгрузки газов в широком интервале температур.

Режимные наблюдения за химическим и минеральным составами отложений вулканических эксгаляций на лавовых потоках и шлаковых конусах БТТИ позволило выявить, ряд интересных моментов, к одному из которых относится аномально высокое содержания щелочных металлов, и в частности калия. Тому наглядный пример осаждение калий-натриевых соединений безводных сульфатов меди с дополнительными анионами (например, эвхлорин), двойных солей типа NaCl-KCl (натрогалит и сильвиногалит) и Na_2SO_4-K_2SO_4 (минеральная группа афтиталита). Содержание калия часто соизмеримо с содержанием натрия и даже превышает его (Филатов, Вергасова, 2002).

В постэруптивном процессе натрий и калий являются наиболее подвижными среди петрогенных элементов и выносятся фумарольными газами в первую очередь.

На раннем этапе постэруптивной деятельности Северного прорыва БТТИ наблюдается отчетливая пространственная обособленность отложений сульфатных и галоидных минералов. Первые приурочены в основном только к постройкам конусов, вторые — к лавовым потокам и к конусам. Наиболее растворимыми в магме являются галоидные газы, менее — сернистые и еще меньше — углекислые газы (Belousov et. al., 2015).

Поведение летучих компонентов магмы в процессе вулканических извержений находится в прямой зависимости от растворимости газов в магматическом расплаве. По данным работы (Меняйлов и др., 1980) в процессе БТТИ менее растворимые газы обогащали эксгаляции эксплозивной фазы извержения, а более растворимые — задерживались в магматическом расплаве и обогащали эксгаляции, связанные с фумаролами на потоках, и эксгаляции фумарол постмагматической стадии активности. Большая часть летучих компонентов магмы во время эксплозивной фазы извержения сорбируется пирокластикой из эруптивной тучи и захороняется в недрах шлаковых построек, а на стадии остывания конусов активно вовлекается в минералообразующие процессы.

Изучение твердых продуктов вулканических эксгаляций является существенным дополнением к характеристике вулканических газов.

В начале эксплозивно-эффузивного этапа извержения в пределах лавового поля Южного прорыва БТТИ состав фумарольных минералов был преимущественно галоидный, как и на Северном прорыве БТТИ. В процессе излияния последующих порций лавовых потоков (особенно с конца декабря 1975 г.) проявилась тенденция обогащения отложений из газов

соединениями, содержащими серу. Увеличивается частота встречаемости и мощность отложений афтиталита. Выявленная тенденция согласуется с данными по составу газов: с конца декабря 1975 г. отмечалось резкое увеличение доли SO_2 и H_2S.

К типичным фумарольным минералам СП и ЮП относятся галит, сильвин и афтиталит. Галит и сильвин одинаково часто встречаются на СП и ЮП, в то время как афтиталит осаждался в несравненно большем количестве на ЮП. То есть, прослеживается тенденция повышения щелочности отложений из газов от СП к ЮП, по-видимому, отражающая различную щелочность двух типов базальта: магнезиального с умеренной щелочностью на СП и субщелочного глиноземистого на ЮП (Волынец и др., 1978). Следовательно, состав расплава – фактор, который, вероятно, можно привлекать для объяснения различной щелочности эксгаляционных фаз СП и ЮП.

На фоне повышения щелочности изверженных пород от СП к ЮП наблюдались вариации частоты встречаемости галита, смесей галита с сильвином и афтиталита. Существенные вариации начались с появлением промежуточных по составу базальтов в конце СП и в начале ЮП. Наряду с хлоридами щелочных металлов появляются, иногда в значительных количествах, мономинеральные отложения галита. Осаждение в значительных количествах афтиталита предшествовало и совпало с началом резкого усиления эксплозивной и эффузивной деятельности на ЮП в марте-апреле 1976 г. Приведенные факты, а также факт появления минералов меди перед извержением Второго конуса, показывают, что вулканические паро-газовые фазы чутко реагируют на динамику вулканического процесса.

1.2. Время и место отбора проб безводных сульфатов K и Na

В 2019 и 2021 году автор диссертации участвовала в экспедициях на вулкан Толбачик. В ходе этих экспедиций был впервые обнаружен минерал лейтонит $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4\times2H_2O$ на Камчатке, вулкан Толбачик, второй шлаковый конус Северного прорыва БТТИ в 100 метрах от фумаролы Ядовитая. Минерал был отобран при 100–150 ºС. В отличие от обычных призматических агрегатов бледно-голубого – зеленовато-голубого цвета отобранные нами образцы представляют собой голубоватые корочки до 2 мм толщиной, площадью до нескольких десятков $см^2$. Также в экспедициях обнаружен ряд редких минералов: цианохроит, хлоротионит, мирабилит (большие кристаллы) и др.

Пробы с беломаринаитом были отобраны из отложений фумарол лавовых потоков эффузивно-эксплозивного этапа деятельности ЮП БТТИ и ТТИ, а по окончании эруптивного цикла в пределах кратерных зон СП БТТИ и Олимпийского прорыва.

На прорыве Олимпийском безводные сульфаты Na, K в значительном количестве обрамляли раскаленные (~ 500 °С) трещины в пределах вершинной части конуса, вблизи канала излияния лавы, и в инкрустациях газовой бокки (Вергасова, 1977).

На БТТИ находки безводных сульфатов Na, K были установлены в 1977 г. и в 1981г. на Втором конусе Северного прорыва. В 1977 г. минеральные фазы вулканических эксгаляций были обнаружены под глыбой, которая перекрывала трещину вблизи фумаролы «Медная» (Меняйлов и др., 1980).Температура трещины под глыбой при вскрытии была 240 °С. В разрезе минеральных фаз под глыбой безводные сульфаты Na и K занимали положение в наиболее его высокотемпературной части, состоящей из отложений дендритоподобных полупрозрачных кристаллов белого цвета.

В 1981 г. сульфаты Na и K были обнаружены в отложениях фумарол вблизи западной стенки грабеноподобного опускания участка конуса, то есть ниже (на 2-3 м) по гипсометрическому уровню от места фумаролы «Медная». Проба сульфатов была отобрана со стенок пород, обрамляющих выход красного свечения (~ 500 °С). Отложения из газов представляли собой мягкие налеты белого цвета со слабым зеленоватым оттенком. Химический анализ (в % масс.): Na_2O 18.90, K_2O 32.88, CaO 0.38, MgO 0.16, CuO 0.31, ZnO 1.17, PbO 0.35, SO_3 47.14. Сумма 101.29. Вода не определялась (аналитик С.В. Сергеева, АЦ ИВиС ДВО РАН).

Проба Тол-4 на Южном прорыве была отобрана в 1976 г. также вблизи трещины красного свечения в шлако-пепловом покрове на поверхности одного из лавовых потоков.

В 2012-2013 гг. в пределах южной Толбачинской региональной зоны шлаковых конусов произошло Трещинное Толбачинское извержение (ТТИ) им 50- летия ИВиС ДВО РАН (Самойленко и др., 2012). Зимой в 2013 г. на лавовом потоке Толудского поля на расстоянии 2 км от конуса Белоусовыми А.Б. и М.Г. была отобрана проба сульфатов Na, K из отложений из газов в потолочной части лавовой трубы (на высоте более 2 м) от поверхности раскаленного потока жидкой лавы с температурой 1024 °С. Именно эта проба и послужила открытию нового минерального вида беломаринаита.

1.3. Двойные системы Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 и Li_2SO_4-K_2SO_4

1.3.1. Кристаллохимия сульфатов системы Na_2SO_4-K_2SO_4

Система Na_2SO_4–K_2SO_4 впервые была построена в (Eysel, 1973) (рисунок 1) и неоднократно уточнялась.

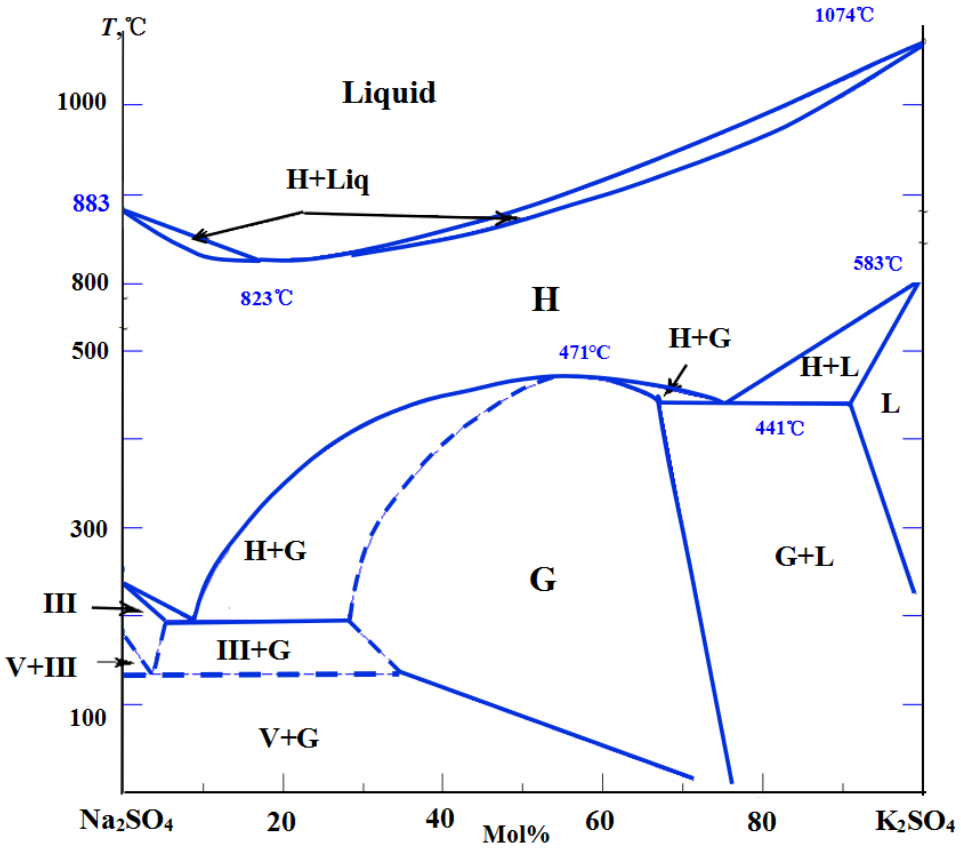

Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы Na_2SO_4–K_2SO_4 (Eysel, 1973). H – гексагональный твердый р-р. (*P6₃/mmc*), L–HT модификация K_2SO_4 (*Pmcn*), G–структурный тип афтиталита (глазерита) (*P*-3*m*1), III–Na_2SO_4 (*Cmcm*), Na_2SO_4 (V) структурный тип тенардита (*Fddd*).

В последней версии 2021 г. (Yazhenskikh et al., 2021) представлена фазовая диаграмма системы Na_2SO_4–K_2SO_4 (рисунок 2), на которой отражены данные предшественников, также приведены таблицы, в которых собраны некоторые оригинальные и литературные термодинамические данные.

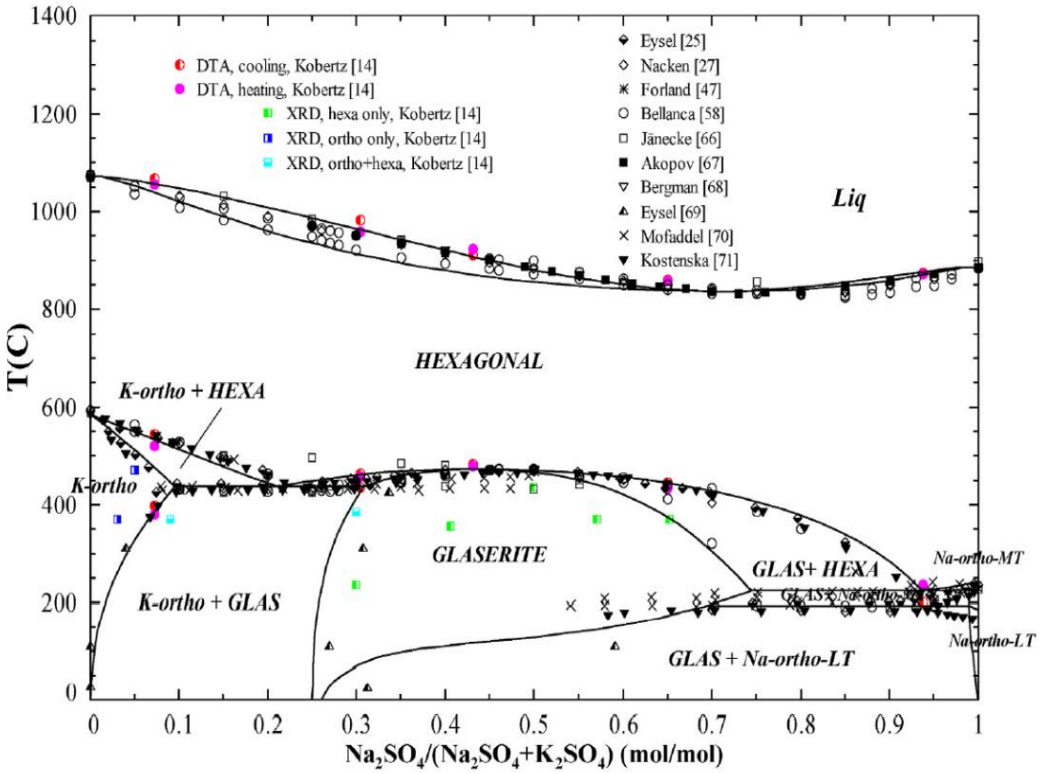

Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы Na_2SO_4–K_2SO_4 (Yazhenskikh et al., 2021).

На 2022 год в системе известно 9 фаз:

Na_2SO_4. Среди синтетических соединений существуют пять полиморфов Na_2SO_4, в литературе они традиционно обозначаются как фазы I-V. Na_2SO_4 фаза V встречается в природе в виде минерала тенардита (пространственная группа (пр. гр.) *Fddd a* = 5.8596(5), *b* = 12.3044(12), *c* = 9.817(1) Å, *V* = 707.79 $Å^3$ (Nord, 1973)).

Na_2SO_4 фаза I - высокотемпературная модификация (ВТ) Na_2SO_4 встречается в природе в виде минерала метатенардита (пр. гр. *P6₃/mmc a* = 5.39357(13), *c* = 7.24651(22), *V* = 182.56 $Å^3$ (Rasmussen et al., 1996)). При охлаждении Na_2SO_4 (I) при температуре порядка 239 °C в отсутствие влаги получается метастабильный Na_2SO_4 фаза III (пр. гр. *Cmcm a* = 5.63041(21), *b* = 9.04343(34), *c* = 7.03771(24) Å, *V* = 358.35 $Å^3$ (Rasmussen et al., 1996)), который какое-то время может храниться при комнатной температуре в абсолютно сухом виде.

Фазы Na_2SO_4 (II) и Na_2SO_4 (IV) являются метастабильными. При 200-240 °C сульфат натрия претерпевает ряд фазовых переходов, на которые влияет множество факторов получения образца. Поэтому в литературе описание существования и получения II и IV фаз разнятся. В работе (Rasmussen et al., 1996) фаза Na_2SO_4 (II) (пр. гр. *Pbnm a* = 5.30991(22), *b* = 9.46928(38), *c* = 7.1436(29) Å, *V* = 359.19 $Å^3$) образуется при охлаждении фазы I при температуре 230 °C, а при дальнейшем охлаждении при 220°C переходит в фазу III. Таким

образом, фаза II существует лишь в коротком интервале температур порядка 10 °C. В этой же статье высказывается предположение о существовании фазы IV, однако структурных данных об этой фазе в литературе не было найдено.

Впервые упоминание о структуре V фазы Na_2SO_4 встречается в (Zachariasen, Ziegler, 1932). В этой структуре изолированные тетраэдры SO_4^{2-} связаны катионами Na, имеющими искаженную октаэдрическую координацию (рисунок 3 г). Поскольку связи Na–O значительно слабее связей S–O, Na-октаэдры не могут быть включены в смешанный комплекс. Таким образом, несмотря на то, что Na-октаэдры соединены гранями в трех направлениях и объединяют связанные с ними по вершинам и ребрам [SO_4]-тетраэдры, эта структура относится к категории островных (Пущаровский, 2020).

Структуры трех полиморфных модификаций (I, II и III) были подробно описаны в (Rasmussen et al., 1996). Как это характерно для исследуемых сульфатов структуры состоят из изолированных тетраэдров SO_4^{2-}, которые чередуются с полиэдрами Na. На рисунке 3 а-в можно видеть, что в структурах всех трех фаз расположение тетраэдров SO_4^{2-} и атомов Na схоже. Различие состоит в том, что тетраэдры наклонены в разные стороны, а атомы Na сдвинуты. Для высокотемпературной (ВТ) фазы I сульфатные группы разупорядочены и существуют 12 частично занятых позиций для атомов кислорода, связанных с атомом серы. Эти тетраэдры упорядочиваются при переходе в фазу II. Пространственные группы фаз I, II и III имеют соотношения группы-подгруппы. *Cmcm* (III) является подгруппой группы *P*6$_3$/*mmc* (I), а *Pbnm* (II) является подгруппой группы *Cmcm* (III).

Поскольку структуры двойных сульфатов системы Na_2SO_4–K_2SO_4 схожи, то они будут сравниваться друг относительно друга.

$K(Na, K)_2Na(SO_4)_2$. Идеализированная формула $KNa_3(SO_4)_2$ в дальнейшем тексте будет использована она. В природе встречается в виде минерала натроафтиталита (пр. гр. *P*-3*m*1, *a* = 5.6014(3), *c* = 7.1507(5) Å, *V* = 194.30(2) Å^3(Shchipalkina et al., 2020)).

Аналог натроафтиталита был синтезирован Хилми и описан с идеализированной формулой $KNa_3(SO_4)_2$ (1953; JCPDS-ICDD, #20-0926) но тогда эта фаза не была достаточно изучена, в частности кристаллическая структура не определялась. Впервые структура была описана на природном образце минерала натроафтиталита в (Shchipalkina et al., 2020). Сульфат $KNa_3(SO_4)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии. В основе этой структур лежат тетраэдры SO_4, пространство между которыми заполнено катионами Na и K (рисунок 4 а).

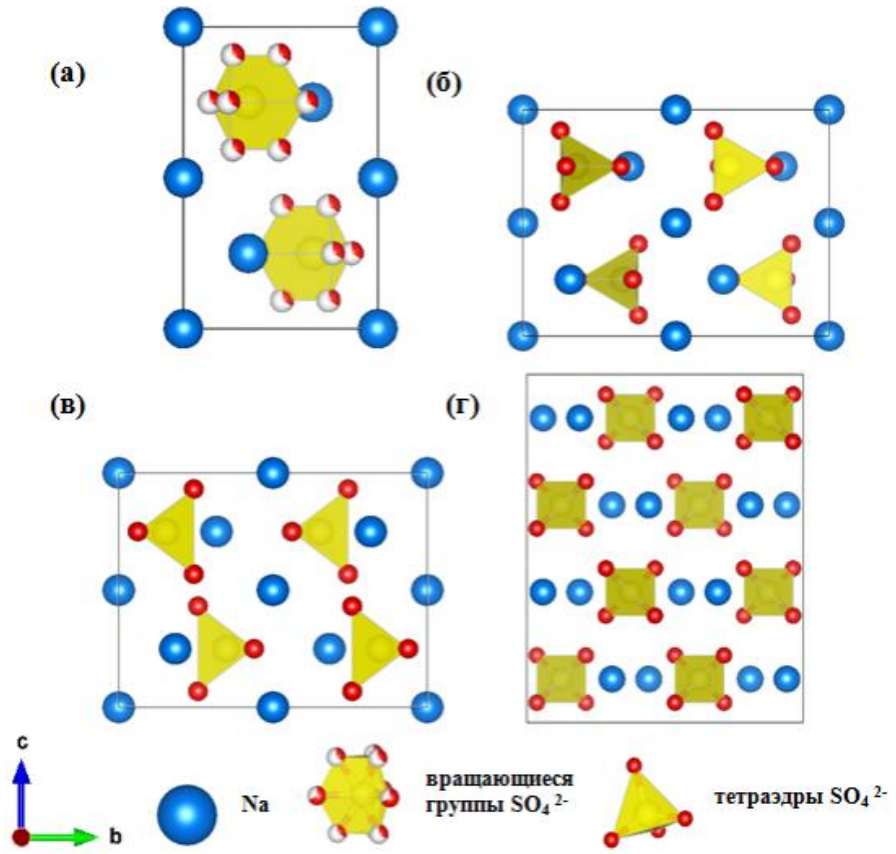

Рисунок 3. Структуры Na_2SO_4: (а) I фаза, (б) II фаза, (в) III фаза, (г) V фаза в проекции *cb*. Нарисовано по данным (Rasmussen et al., 1996).

$NaKSO_4$. В природе встречается в виде минерала беломаринаита (пр. гр. *P*3*m*1, *a* = 5.6072(3), *c* = 7.1781(4) Å, *V* = 195.45(2) $Å^3$ (Okada, Osaka, 1980)). Как уже было сказано, структура $NaKSO_4$ впервые описана на синтетическом образце в работе (Okada, Osaka, 1980) и уточнена на природном образце (Filatov et al., 2019) с участием автора данной работы (рисунок 4 б). Подробнее описание структуры смотри в главе 3.

$(K,Na)_3NaSO_4$. Идеализированная формула $K_3Na(SO_4)_2$ в дальнейшем тексте будет использована она. В природе встречается в виде минерала афтиталита (пр. гр. *P*-3*m*1, *a* = 5.6801(6) Å, *c* = 7.309(3) Å, *V* = 204.22 $Å^3$ (Okada, Osaka, 1980)).

Первоначально структура была определена в (Gossner, 1928) и позднее уточнена в (Bellanca, 1943). Структура синтетического аналога афтиталита была решена и уточнена в работе (Okada, Osaka, 1980). Позже было установлено, что существует большое количество веществ, изоструктурных афтиталиту, в том числе и новый минерал натроафтиталит. В основе этой структур лежат тетраэдры SO_4, пространство между которыми заполнено катионами Na и K. У $K_3Na(SO_4)_2$ из-за присутствия центра инверсии существует одна независимая позиция Na и две позиции K разной кратности (рисунке 4 в).

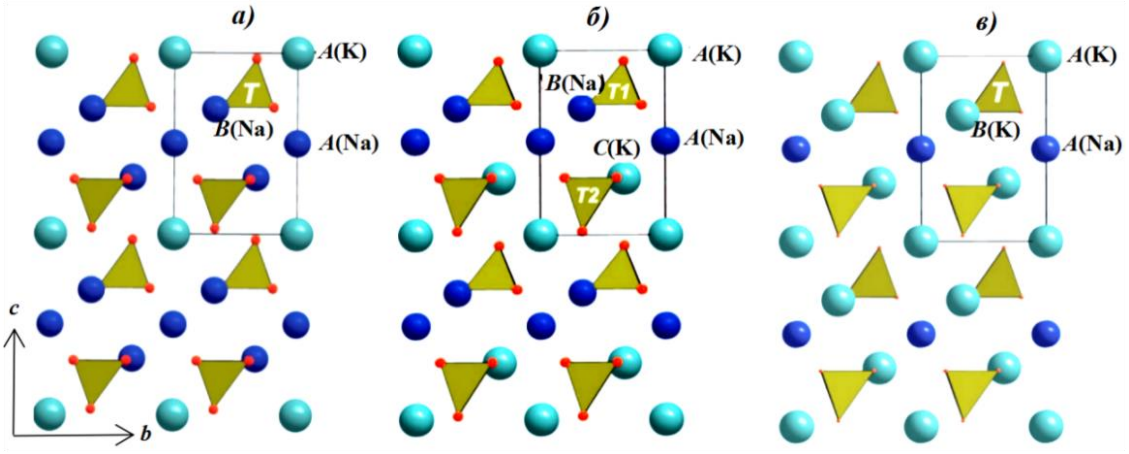

Рисунок 4. Структуры (а) K(Na, K)$_2$Na(SO$_4$)$_2$ (*P*-3*m*1), (б) KNaSO$_4$ (*P*3*m*1), (в) K$_3$NaSO$_4$ (*P*-3*m*1). Визуализированы по данным (Egorov-Tismenko, 1984; Filatov et al., 2019; Shchipalkina et al., 2020).

Согласно (Gorelova et al., 2016) сульфаты афтиталита-подобной структуры могут быть описаны в терминах псевдоплотнейших катионных упаковок (O'Keeffe and Hyde, 1985; Krivovichev and Filatov, 1999; Vegas, 2000; Krivovichev, 2017). Катионы в кристаллических структурах KNa$_3$(SO$_4$)$_2$, KNaSO$_4$ и K$_3$Na(SO$_4$)$_2$ образуют трехмерную псевдоплотнейшую упаковку. Три гексагональных плотноупакованных слоя обозначены как A, B, C. В элементарной ячейке четыре слоя катионов сложены вдоль оси *c* в последовательности ABAC. В двух геометрически идентичных слоях A располагаются различные катионы. В отличие от кристаллической структуры афтиталита, где последовательность катионов может быть записана как A [K]- B[K]- A[Na]-C[K] (рисунок 4 в), в KNaSO$_4$ последовательность катионов следующая: A [K]- B[Na]- A[Na]-C[K] (рисунок 4 б). Структура натроафтиталита отличается от афтиталита преобладанием Na над K в слое B и, следовательно, последовательность катионов в натроафтиталите имеет вид - A [K]- B[Na]- A[Na]-C[Na] (рисунок 4 а). Таким образом, сульфаты K$_3$Na(SO$_4$)$_2$ и KNa$_3$(SO$_4$)$_2$ отличаются от KNaSO$_4$ соотношением Na:K, пространственной группой и типом упорядочения катионов. Сульфат KNaSO$_4$, имеющий промежуточное соотношение Na:K, является полностью упорядоченным веществом в ряду афтиталита-подобных сульфатов.

K$_2$SO$_4$. Для сульфата калия известно два полиморфа. НТ фаза встречается в природе в виде минерала арканита (пр. гр. *Pmcn*, *a* = 5.927(4), *b* = 10.318(4), *c* = 7.882(4) Å, *V* = 482.02 Å^3 (Arnold et al., 1981)). При температуре выше 584 °C происходит полиморфный переход в ВТ фазу (пр. гр. *P6$_3$/mmc*, *a* = 5.89(4), *c* = 8.118(4) Å, *V* = 242.9 Å^3 (Arnold et al., 1981)).

В основе структуры НТ фазы K_2SO_4 лежат тетраэдры SO_4. Атомы K имеют две неэквивалентные позиции K1 и K2, которые различаются окружением (для K1- окружен 10 атомами кислорода, для K2- окружен 9 атомами кислорода) (рисунок 5 б).

Высокотемпературная модификация изоструктурная фазе I Na_2SO_4. В этой структуре также сульфатные группы разупорядочены (рисунок 5 а).

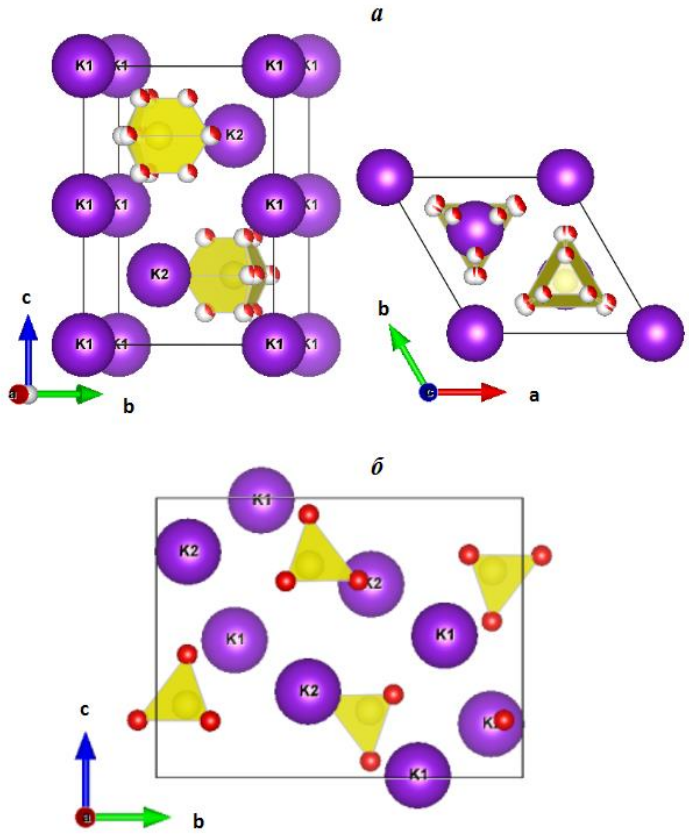

Рисунок 5. Кристаллические структуры K_2SO_4: (а) ВТ фаза в проекции *cb* и *ab*, (б) низкотемпературная фаза в проекции *cb*. Построены по данным (Ojima et al., 1995).

В системе Na_2SO_4–K_2SO_4 выше 239 ºС для Na_2SO_4 и 583 °С для K_2SO_4 формируется ряд непрерывных твердых растворов на основе высокотемпературной модификации Na_2SO_4 и K_2SO_4 (пр. гр. *P6₃/mmc*). С понижением температуры в части, обогащенной Na, твердые растворы распадаются; а в центральной части, происходит полиморфный переход с понижением симметрии (существуют твердые растворы на основе афтиталита (глазерита)); со стороны сульфатов калия происходит распад твердых растворов. На диаграмме остаются не выделенными две фазы - $KNa_3(SO_4)_2$ и $NaKSO_4$.

Помимо синтетических фаз в системе известно 6 минералов: тенардит (Na_2SO_4) (Casaseca, 1826), метатенардит (высокотемпературная модификация Na_2SO_4) (Pekov et al., 2020), арканит (K_2SO_4) (Haidinger, 1845), афтиталит (глазерит) ($(K,Na)_3NaSO_4$) (Gossner B.

1928), натроафтиталит ($K,Na_3(SO_4)_2$) (Shchipalkina et al., 2020) и беломаринаит ($KNaSO_4$) (Filatov et al., 2019). Три минерала в этой системе были открыты лишь недавно.

1.3.2. Минералы системы Na_2SO_4-K_2SO_4

В своем большинстве природные сульфаты имеют осадочное происхождение. Они образуют озёрные, а также химические морские осадки. Сульфаты формируются в окислительных условиях. Часть природных сульфатов представляет собой экзогенные образования, возникающие в зонах окисления сульфидных месторождений, корах выветривания или как хемогенные отложения водных бассейнов. В этом разделе кратко приведено описание всех минералов известных в системе Na_2SO_4–K_2SO_4 и описание нового минерала добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$.

Тенардит Na_2SO_4. Тенардит, был открыт в 1826 г. в Испании (Casaseca, 1826) и назван в честь французского химика Л. Тенарда. Кристаллизуется в виде прозрачных кристаллов, имеющих таблитчатый вид, характерны двойниковые срастания. Образует налёты, кристаллические корки, выцветы. Легко растворяется в воде. Во влажных условиях постепенно превращается в мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Основные физические свойства представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства тенардита. Согласно (Casaseca, 1826).

Физические свойства	
Цвет	Бесцветный, белый, сероватый, желтоватый, желтовато-белый, красноватый, коричневатый
Цвет черты	Белый
Блеск	Стеклянный, смоляной
Прозрачность	Прозрачный, полупрозрачный
Твердость	2.5-3
Спайность	Совершенная по {010}
Излом	Неровный, зазубренный

Структура тенардита была расшифрована в 1932 г. (Zachariasen, Ziegler, 1932). Подробнее структура описана выше. Типичный минерал эвапоритов, где находится совместно с мирабилитом ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), галитом ($NaCl$), гипсом ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), астраханитом ($Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$).

Метатенардит Na_2SO_4. Высокотемпературная гексагональная модификация тенардита. Открыт в 2016 году И.В. Пековым с соавторами на Втором шлаковом конусе вулкана Толбачик (Pekov et al., 2020). Название метатенардит было дано в 1905 г. Альфредом

Лакруа гексагональной высокотемпературной модификации Na_2SO_4, которую обнаружили в горячих фумарольных отложениях, но эта модификация быстро превратилась в тенардит после охлаждения (Lacroix, 1910).

Кристаллы метатенардита были отобраны при 350-400 °C и представляли собой таблитчатые, пластинчатые или дипирамидальные кристаллы до 3 мм (Pekov et al., 2020). Основные физические свойства представлены в таблице 2. Структура минерала была расшифрована еще в 1932 г. (Zachariasen, Ziegler, 1932) и уточнена на природном образце (Pekov et al., 2020).

Таблица 2. Физические свойства метатенардита. Согласно (Pekov et al., 2020).

Физические свойства	
Цвет	Бесцветный, белый, голубой, зеленоватый, сероватый
Цвет черты	Белый
Блеск	Стеклянный
Прозрачность	Прозрачный, полупрозрачный
Твердость	2,5-3
Спайность	Совершенная по {010}
Излом	Неровный

Натроафтиталит $KNa_3(SO_4)_2$. Новый минерал группы афтиталита, обнаружен в выделениях активной фумаролы Арсенатная на Втором шлаковом конусе Северного прорыва БТТИ (Shchipalkina et al., 2020). Натроафтиталит изоструктурен афтиталиту и назван по составу, из-за преобладания Na над K. Представляет собой (округлые) монокристаллы диаметром до 1 см., иногда объединенные в корки до 2 см. Образует прозрачные бесцветные пластинчатые гексагональные кристаллы, иногда скелетные, как правило, соединенные в параллельные сростки. Основные физические свойства представлены в таблице 3. Структура минерала впервые была расшифрована и уточнена на природном образце (Shchipalkina et al., 2020).

Таблица 3. Физические свойства натроафтиталита. Согласно (Shchipalkina et al., 2020).

Физические свойства	
Цвет	Полупрозрачный желтый, бесцветный
Цвет черты	Белый
Прозрачность	Прозрачный, полупрозрачный
Блеск	Стеклянный

Беломаринаит $KNaSO_4$. Новый минерал был обнаружен 27.05.2013 г. вулканологами – М.Г и А.Б. Белоусовыми на Толудском лавовом поле на потоке лавы ТТИ (Filatov et al., 2019). Подробнее о минерале смотри в 3 главе. Структура минерала была

впервые описана на синтетическом образце в работе (Okada, Osaka, 1980) и уточнена на природном образце (Filatov et al., 2019).

Афтиталит (глазерит) $K_3Na(SO_4)_2$. Первые публикации о минерале встречаются с 1813 г. (Smithson, 1813) [as Vesuvian Salt]. Название минерала произошло от двух греческих слов («aphthitos»), «неизменное» и («halas»), «соль», за устойчивость минерала на воздухе. Название афтиталит принято в минералогическом сообществе, тогда как исторически при сопоставлении структур с характерными «шестернями» в виде октаэдра и шестерки, связанных с ним тетраэдров используется сочетание «глазеритовый фрагмент» (Пущаровский, 2020).

Кристаллы обычно таблитчатые. Кристаллизуется в тригональной сингонии. Основные физические свойства представлены в таблице 4. Структура афтиталита была первоначально определена в (Gossner, 1928) и позднее уточнена в (Bellanca, 1943).

Таблица 4. Физические свойства афтиталита. Согласно (Shepard, 1832).

Физические свойства	
Цвет	Белый, серый, голубоватый, зеленоватый, красноватый
Цвет черты	Белый
Блеск	Стеклянный, смоляной
Прозрачность	Прозрачный, полупрозрачный, непрозрачный
Твердость	3
Спайность	Несовершенная по {1010}
Излом	Неровный, раковистый

Арканит K_2SO_4. Минерал открыт в 1845 г., назван Вильгельмом Карлом фон Хайдингером от средневекового латинского алхимического названия"arcanum duplicatum" (Haidinger, 1845), что означает двойной секрет. Как химическое соединение сульфат калия был известен с начала 14 века благодаря химикам Бойлу, Глауберу и Тахеусу (Palache et al., 1951). Кристаллы представляют собой тонкие циклические сдвойникованные псевдогексагональные пластинки, до 1 см., как правило, в корках и налетах. Кристаллы чистого сульфата калия встречаются относительно редко. Основные физические свойства представлены в таблице 5.

Таблица 5. Физические свойства арканита. Согласно (Haidinger, 1845).

Физические свойства	
Цвет	Белый, бесцветный
Цвет черты	Белый
Прозрачность	Прозрачный
Блеск	Стеклянный
Твердость	2
Спайность	Совершенная по {010} и {001}

1.3.3. Новый сульфатный минерал добровольскийит

Новый минерал добровольскийит $Na_4Ca(SO_4)_3$ открытый в 2020. Назвали в честь профессора горного института Владимира Витальевича Доливо-Добровольского – автора фундаментальной работы «К кристаллографии Земных оболочек» (Доливо-Добровольский, 1984), в которой он дал численную характеристику симметрии различных Земных оболочек, и автора книги, совместно с В.А. Николаевым, «Основы теории процессов магматизма и метаморфизма», а также ряда учебников. Минерал кристаллизуется в тригональной сингонии пр. гр. $R3$, a = 15.7223(2), c = 22.0160(5) Å, V = 4713.1(2) Å^3 (Shablinskii et al., 2021). Обнаружен в фумаролах Второго шлакового конуса БТТИ, п-ов Камчатка, Россия. Добровольскийит — формирует тонкие скрытокристаллические корочки белого цвета с обширными газовыми включениями. Он был найден в ассоциации с петровитом $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ (Filatov et al., 2020), эвхлорином $NaKCu_3O(SO_4)_3$, тенoритом CuO, ангидритом $CaSO_4$ и англезитом $PbSO_4$. Минерал встречается в таблитчатых кристаллов до 1-2 мм. Основные физические свойства представлены в таблице 6.

Таблица 6. Физические свойства добровольскийита. Согласно (Shablinskii et al., 2021).

Физические свойства	
Цвет	Белый, серый, зеленоватый, бесцветный
Цвет черты	Белый
Блеск	Стеклянный
Прозрачность	Прозрачный, полупрозрачный, непрозрачный
Твердость	3.5
Спайность	Не наблюдалась
Излом	Раковистый

Как отечественные, так и иностранные ученые занимались синтезом соединения $Na_4Ca(SO_4)_3$ (Erdoes, Altorfer, 1978; Сперанская, Барская,1961; и др.). Однако уверенности в его существовании не было. Была неизвестна кристаллическая структура данного сульфата.

В 2021 кандидату г.м.-н. А.П. Шаблинскому удалось расшифровать его кристаллическую структуру.

Как уже было сказано ранее структура минерала была впервые была расшифрована в (Shablinskii et al., 2021). Кристаллическую структуру добровольскийта можно описать как трехмерный каркас, состоящий из полиэдров Na и Ca и тетраэдров SO_4 (рисунок 6).

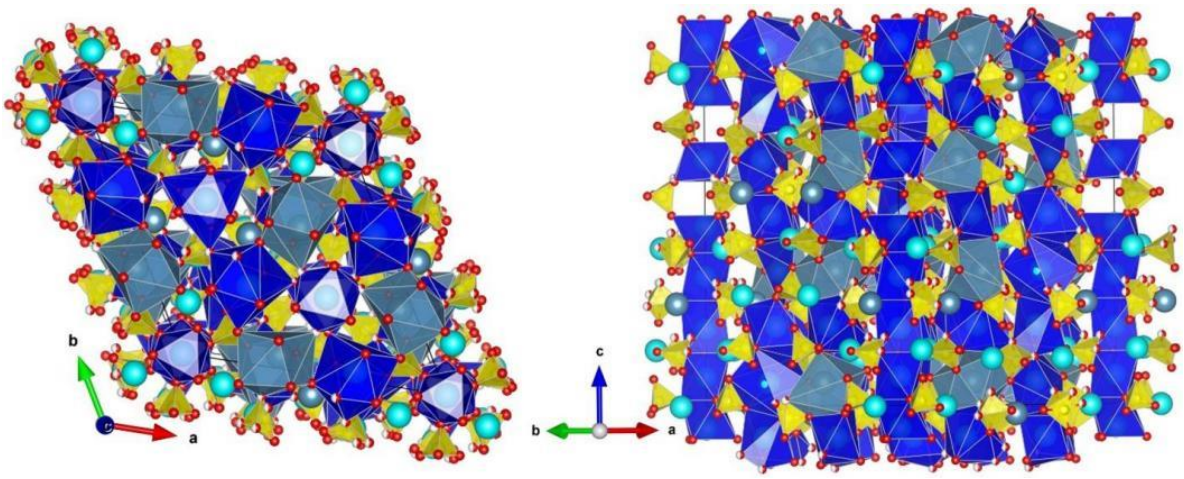

Рисунок 6. Трехмерный каркас в кристаллической структуре добровольскийита. Атомы Na и Ca показаны темно-синим и серым цветом соответственно; сульфатные тетраэдры выделены желтым цветом. Взято из (Shablinskii et al., 2021).

Каркас может быть разделен на три симметрично независимые колонки, вытянутые вдоль оси c. Данные колонки, связываясь через вершины тетраэдров SO_4, образуют трехмерный гетерополиэдрический каркас. Колоны состоят из шести октаэдрически-тетраэдрических кластеров, в которых центральный, связывается по вершине с шестью смежными тетраэдрами SO_4 (рисунок 7).

Кристаллическая структура данного минерала сходна со структурами минералов мететенардита (Na_2SO_4 (I)), афтиталита (глазерита) ($K_3Na(SO_4)$**)** и беломаринаита ($NaKSO_4$**)** но представляет собой увеличенную в три раза ячейку данных минералов, в которой часть катионных позиций остается вакантной.

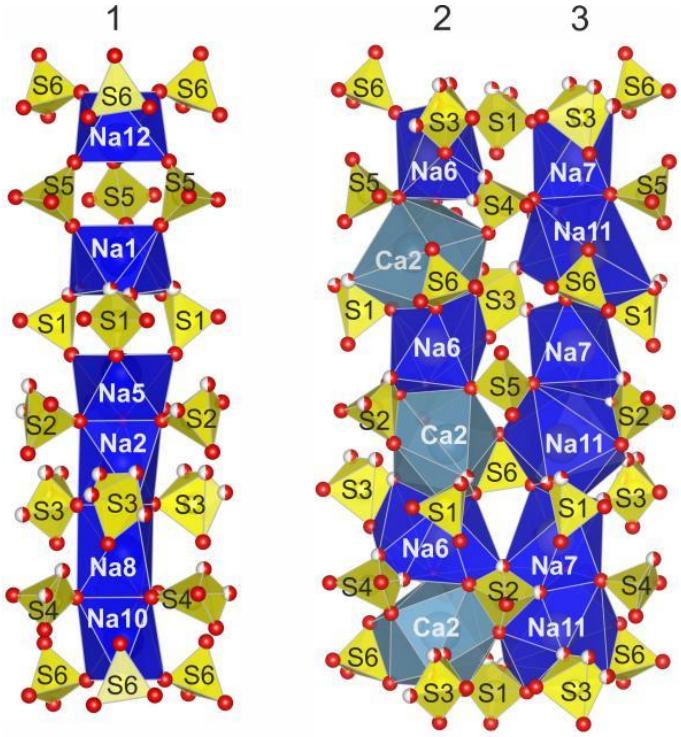

Рисунок 7. Три типа колонок в кристаллической структуре добровольскийита. Взято из (Shablinskii et al., 2021).

1.3.4. Система Li_2SO_4-Na_2SO_4

Впервые фазовая диаграмма системы Li_2SO_4–Na_2SO_4 была построена в (Schroeder, Kvist, 1968). Позднее она уточнялась в (Mata et al., 2002) (рисунок 8) и там же уточнялась структура $LiNaSO_4$. На фазовой диаграмме помимо полиморфов сульфата натрия (описанных выше), существуют полиморфы Li_2SO_4 и двойного сульфата $LiNaSO_4$. Высокотемпературные полиморфы Li_2SO_4 и Na_2SO_4 имеют различные пространственные группы, *Fm*3*m* и *P6*$_3$*/mmc* соответственно. Поэтому на фазовой диаграмме, в отличие от диаграммы системы Na_2SO_4-K_2SO_4 отсутствует область непрерывных твердых растворов.

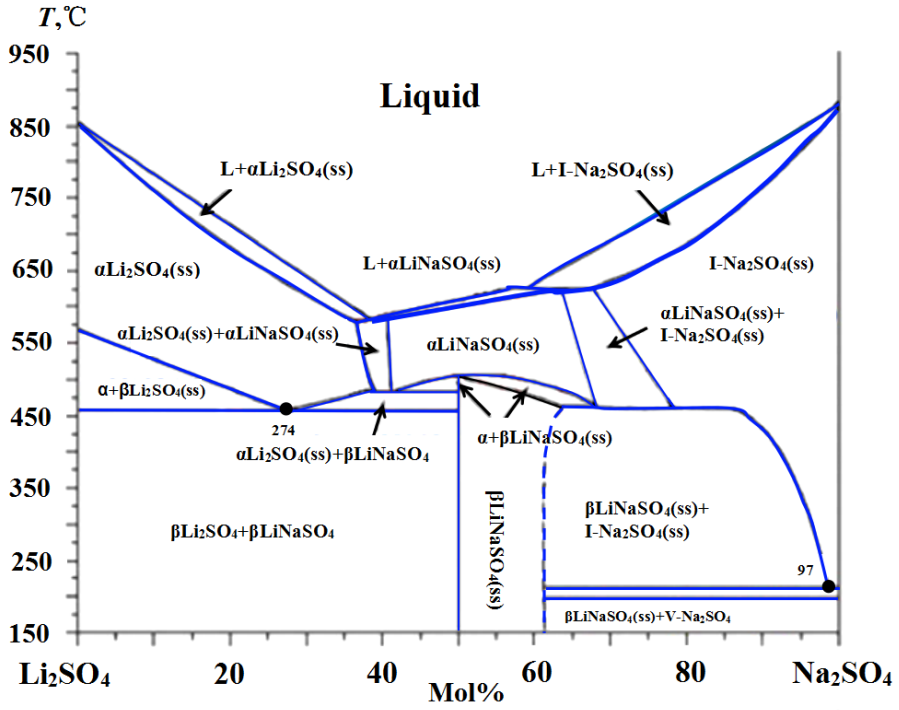

Рисунок 8. Фазовая диаграмма системы Li_2SO_4-Na_2SO_4 из (Mata et al., 2002).

Li_2SO_4. У сульфата лития имеются два полиморфа. При комнатной температуре и до 572 °C безводный сульфат лития кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $P2_1/a$, a = 8.239(1), b = 4.954(1), c = 8.474(1) Å, β= 107.98(3), V = 328.98 Å^3 (Nord, 1976) в литературе традиционно эта фаза обозначается как β-Li_2SO_4.

ВТ фаза обозначается как α-Li_2SO_4 (пр. гр. $Fm3m$, a = 7.07(4) Å, V = 353.39 Å^3) (Forland, Krogh-Moe, 1957), и она существует вплоть до плавления при 860 °C.

Структура Li_2SO_4 состоит из тетраэдров SO_4^{2-} и полиэдров лития (рисунок 9, а). Структура, высокотемпературного сульфата лития представляет собой кубическую гранецентрированную решетку, у которой в отличие от низкотемпературной фазы расщеплены позиции кислорода, соответственно подпозиции заполнены с вероятностью 50 %. В результате группы $[SO_4]^{2-}$ (рисунок 9, б) могут быть представлены в виде кубов. Считается, что в высокотемпературной модификации сульфата лития группы $[SO_4]^{2-}$ могут вращаться (Chen et al., 2015).

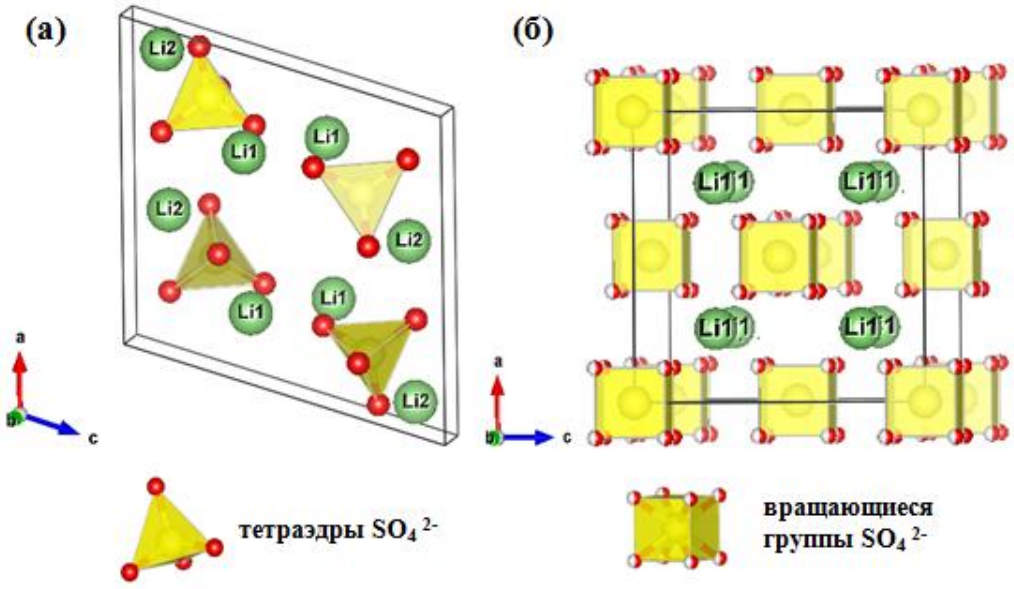

Рисунок 9. Структуры (а) β-Li_2SO_4, (б) α-Li_2SO_4. Построены по данным (Nord, 1976) и (Forland, Krogh-Moe, 1957).

$LiNaSO_4$. Двойной сульфат лития и натрия, как и Li_2SO_4, имеет два полиморфа - НТ тригональный β-$LiNaSO_4$ (пр. гр. *P*31*c*, a = 7.6190(10), c = 9.8490(10) Å, *V* = 495.13 $Å^3$) и ВТ α-$LiNaSO_4$ (ОЦК решетка) (Mata et al., 2002) переход в которую происходит при 515 °C. Данных о пр.гр. и точных параметрах в литературе не было встречено.

Как уже было сказано ранее, на данный момент изучена лишь одна структура для сульфата $LiNaSO_4$. Первые описания структуры встречаются с 1942 г. (Bellanca, 1942). В основе структуры лежат тетраэдры SO_4. Li находится в позициях с четверной координацией, а атомы Na окружены восемью атомами кислорода (рисунок 10).

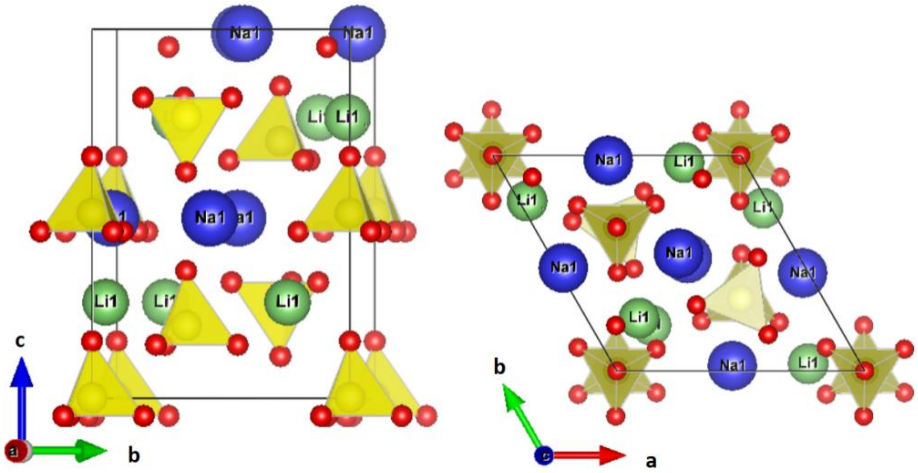

Рисунок 10. Структура $LiNaSO_4$ в двух проекциях. Построена по данным (Graneli et al., 1992).

Система Li_2SO_4–Na_2SO_4 по-прежнему вызывает интерес исследователей с точки зрения энергоаккумулирующих свойств и в 2019 году она была уточнена в (Fedorov et al., 2019).

1.3.5. Система Li_2SO_4-K_2SO_4

Впервые диаграмм системы Li_2SO_4-K_2SO_4 была построена в 1907 и позже уточнялась в (Schroeder et al., 1968) (рисунок 11). Большой интерес на этой фазовой диаграмме представляют кристаллы $LiKSO_4$, которые являются суперионными проводниками. Фазы Li_2SO_4 и K_2SO_4 описаны выше.

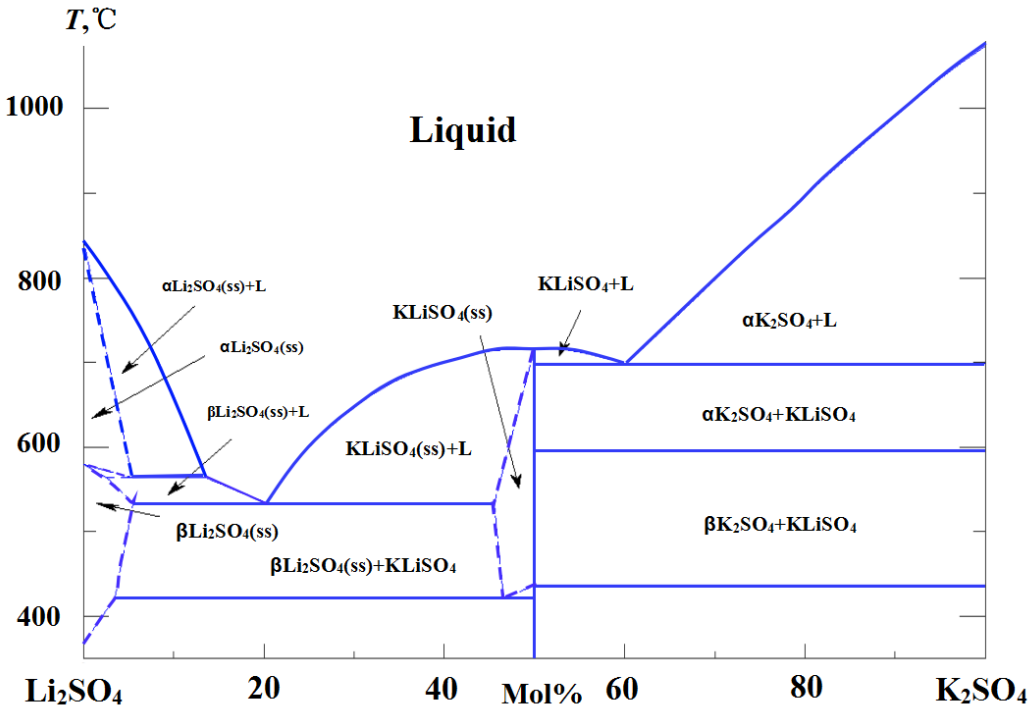

Рисунок 11. Фазовая диаграмма системы Li_2SO_4-K_2SO_4 (Schroeder et al., 1968).

$LiKSO_4$. В (Schulz et al., 1985), говорится о существовании 10 фаз $LiKSO_4$. Но, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованиям данного двойного сульфата, во многих работах высказывается сомнение относительно последовательности и существовании всех десяти фазовых переходов. На самом деле, установлены только три фазы $LiKSO_4$. В различных источниках они обозначаются по-разному. Ниже описаны фазы из (Scherf et al., 2017).

При комнатной температуре сульфат $LiKSO_4$ (фаза III) кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3$, a = 5.147(3), c = 8.633(4) Å, V = 198.06 Å^3) (Schulz et al., 1985). У фазы III существуют две высокотемпературные полиморфные модификации. В интервале температур

435-670 ºС кристаллизуется фаза II с пр. гр. *Pmcn* *a* = 5.2489(3), b = 9.1701(10), *c* = 8.7471(7) Å, *V* = 421.02 Å^3 (Lyoo Soo Hyun et al., 2004). При температурах 670 ºС-710 ºС существует фаза I, которая кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. *P*6$_3$/*mmc*, *a* = 5.2927(2), *c* = 8.7896(7) Å, *V* = 213.23 Å^3 (Lyoo Soo Hyun et al., 2004).

Структура низкотемпературной фазы была определена в (Bradley, 1925). Позже эта структура была уточнена в ряде работ (Bhakay-Tamhane et al., 1984; Solans et al., 1999). Кристаллическая структура $LiKSO_4$ фаза III состоит из атомов Li и K и тетраэдров SO_4. Атомы K образуют гексагональную решетку (располагаются на оси 6 порядка), а два атома Li располагаются внутри (располагаются на оси 3 порядка). Структура данного сульфата относится каркасному типу - цепочки SO_4^{2-} и тетраэдры Li^+ с каналами, в которых расположены щелочные катионы (рисунок 12 а).

Структура II фазы $LiKSO_4$ является промежуточной в основе нее лежат атомы Li и K и тетраэдры SO_4, которые уже начинают частично разупорядочиваться (рисунок 12 б).

ВТ фаза I схожа с описанными структурами сульфатов ВТ полиморфов сульфатов натрия и калия, кристаллизующихся в пространственной группе *P*6$_3$/*mmc*. В основе структуры лежат полиэдры SO_4. В высокотемпературной модификации кислород имеет 3 позиции, поэтому сульфатные группы разупорядочены. Но в отличие от структур натрия и калия, атом лития имеет 2 позиции (рисунок 12 в).

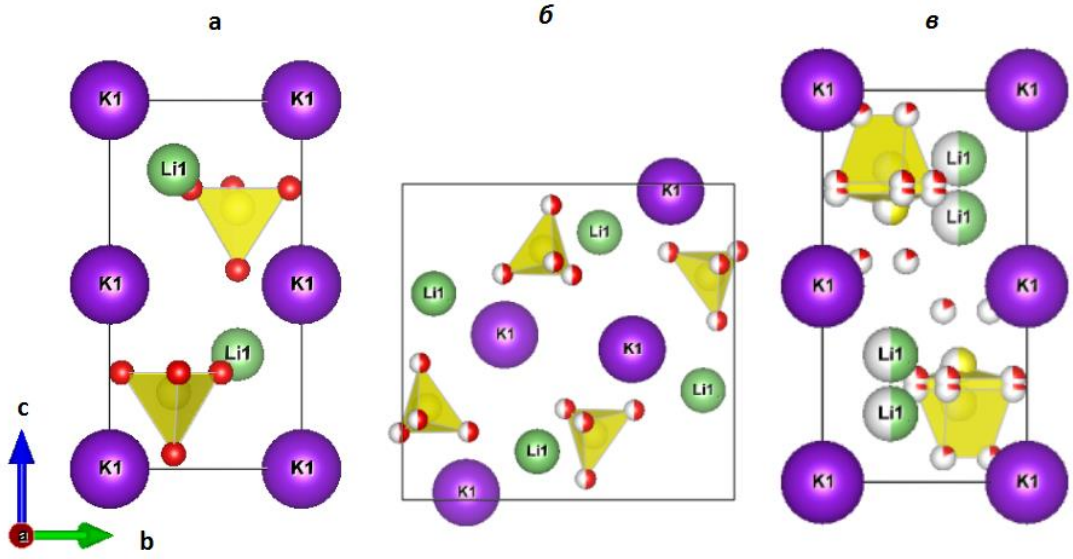

Рисунок 12. Структуры $LiKSO_4$: (а) III фаза, (б) II фаза, (в) I фаза. Построены по данным (Lyoo Soo Hyun et al., 2004).

Глава 2. Методы исследований

В этой главе описаны методы изучения природных проб продуктов деятельности вулканических эксгаляций и синтетических сульфатов щелочных металлов.

Часть проб с БТТИ была отобрана для исследования ведущим научным сотрудником ИВиС ДВО РАН Л.П. Вергасовой. Синтез и термообработка образцов проводились в Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН.

В работе были применены следующие рентгендифракционные методы исследования: порошковая рентгеновская дифрактометрия, уточнение структуры по порошковым данным (методом Ритвельда), порошковая терморентгенография и монокристальный рентгеноструктурный анализ. Эксперименты выполнены в ресурсном центре «Рентгендифракционные методы исследования» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета и в Институте химии силикатов РАН. Монокристальные эксперименты и расшифровка кристаллических структур проведены к.х.н. Волковым С.Н. и к.г.-м.н. Шаблинским А.П. при участии автора.

2.1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурный анализ – один из дифракционных методов исследования кристаллической структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке. Метод позволяет определить симметрию, параметры элементарной ячейки, координаты атомов и параметры атомных смещений.

Расшифровка и уточнение кристаллической структуры по монокристальным данным проводились для образца $KNaSO_4$. Визуально пригодные кристаллы наклеивали на стеклянные волоски с помощью эпоксидного клея и закрепляли на гониометрической головке. Затем выполнялась центрировка кристаллов, и снимали лауэграммы для определения качества кристаллов. После чего на наиболее пригодном кристалле проводили полную съемку с целью получения полного массива интенсивностей.

Съемка проводилась автором данной работы на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оснащенном CCD детектором с использованием излучения MoKα 0.71069 Å., ϾϽ = 0.5˚, экспозиция 30 с. Последующая обработка и определение кристаллических структур проводились совместно с к.г.-м.н. Шаблинским А.П. в программном комплексе Jana 2006 (Petricek et al., 2006).

Высокотемпературная монокристальная дифрактометрия. Для изучения структуры при высоких температурах монокристалл беломаринаита был снят на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S при различных температурах. Выбранный кристалл был относительно изометричным с размерами 0.5×0.4×0.3 мм. Кристалл был помещен на стеклянный волосок и помещен в стеклянный капилляр. Обработка и определение кристаллических структур проводились совместно с к.г.-м.н. Шаблинским А.П. и к.х.н. Волковым С.Н. в программном комплексе Jana 2006 (Petricek et al., 2006). В работе решены и уточнены кристаллические структуры беломаринаита при 300, 500, 600 и 800 ℃.

2.2. Метод порошковой рентгеновской дифрактомерии

Синтетические и природные образцы были исследованы на дифрактометре Rigaku Miniflex II (геометрия на отражение). Основные характеристики дифрактометра: материал анода – стандартная отпаянная рентгеновская трубка: Cu $K_{\alpha,}$; размер фокуса 1.0 x 10 мм; номинальный режим работы источника рентгеновского излучения: 30 кВ /15 мА; вертикальный Ѳ/2Ѳ гониометр, радиус 150 мм; высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA.

Перед проведением съемки все образцы тщательно перетирались, а затем наносились на кювету и смачивали гексаном. После осаждения получался образец пригодный для проведения эксперимента. Условия эксперимента для разных образцов варьировалась.

Обработка рентгенографических данных производилась в программных комплексах PDXL (уточнение фазового состава образца) и PDWin (уточнение фазового состава образца, теоретическая дифрактограмма, работа с базой данных). Уточнение фазового состава образцов происходило с учетом порошковой базы данных ICDD 2012 в программном комплексе PDWin, и баз данных ICDD/PDF-2 и COD в программном комплексе PDXL. Поиск соответствующих фаз происходил посредством сопоставления положений рефлексов и их интенсивностей между полученными экспериментальными данными и стандартными дифрактограммами из порошковой базы данных.

2.3. Метод порошковой терморентгенографии

Метод терморентгенографии позволяет непосредственно (*in situ*) исследовать полиморфные превращения и термические деформации вещества при изменении температуры. С помощью этого метода можно обнаружить фазовые переходы первого и

второго рода, рассчитать коэффициенты термического расширения, также отследить некоторые другие тепловые эффекты.

Исследования всех образцов проводились от комнатной температуры до высоких температур. Ряд образцов изучался при охлаждении. Условия съемки и шаг по температурам для каждого образца подбирался индивидуально.

Для проведения эксперимента использовался дифрактометр Rigaku Utima IV (CuKα1+2, 40 кВ, 40 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tex Ultra) с термоприставкой. Образцы готовили на платиновой подложке осаждением из спиртовой или гептановой суспензии.

Терморентгенографическая съемка выполнялась в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета к. г.-м. н., доцентом кафедры кристаллографии ИНоЗ СПбГУ М. Г. Кржижановской.

Компьютерная обработка экспериментальных данных, полученных в ходе терморентгеновского эксперимента, была проведена согласно методике, описанной в (Бубнова и др., 2013a). Расчеты параметров элементарной ячейки при различных температурах и определение тензоров термического расширения было выполнено в программных комплексах ThetaToTensor (TTT) (Бубнова и др., 2013b) и RietToThensor (Бубнова и др., 2018a; Бубнова и др., 2018b).

В программах сначала проводилась предварительная обработка рентгенограмм для каждой температуры. Далее проводилось уточнение индицирования каждой рентгенограммы и расчет параметров при всех температурах исследования. По значениям полученных параметров строились графики зависимостей параметров от температуры, которые аппроксимировались полиномами не выше второй степени с использованием метода наименьших квадратов.

Одной из возможностей программы являлась возможность изображения поверхности тензора относительно кристаллографических осей. Метод терморентгенографии позволяет вычислять коэффициенты термического расширения вдоль любых направлений в кристаллической структуре – вдоль главных осей тензора расширения (α_{11}, α_{22}, α_{33}), а также коэффициенты термического расширения вдоль основных кристаллографических осей (α_a, α_b, α_c, μ) и коэффициент объемного расширения (α_V).

Уточнение кристаллических структур методом Ритвельда. Для уточнения структуры по порошковым данным (метод Ритвельда) использовали интенсивность в каждой точке дифрактограммы. Во время уточнения структуры по методике, изложенной в (Kern, 1998 и др.), вместе со структурными параметрами, в качестве которых выступают параметры

элементарной ячейки, координаты и параметры смещений атомов, заселенности позиций, уточняются и дополнительные параметры: форма пиков, фон, текстурированность образца, влияние прибора и др.

Для уточнения структур беломаринаита методом Ритвельда использовалась структурная модель, полученная методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов при различных температурах. В данной работе метод Ритвельда был использован для того, чтобы подтвердить корректность структурной модели для беломаринаита. Более подробно уточнение для данной фазы описано в главе 3.

Все уточнения кристаллических структур по порошковым данным проводились для ряда твердых растворов в программе RTT (Бубнова и др., 2018b).

2.4. Комплексный термический анализ

В дополнение к терморентгенографии для избранных образцов был проведен комплексный термический анализ, включающий в себя дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Эксперимент проводили на приборе STA 429 NETZSCH в режиме нагревания со скоростью изменения температуры 20 °C/мин т комнатной температуры до 950 °C. Масса пробы составляла около 20 мг, в качестве эталона использовали Al_2O_3. Температура тепловых эффектов на кривых ДСК определялась по началу изгиба температурной кривой, и, соответственно, по изменению ее первой производной по температуре. Таким способом определяли, температуру фазовых переходов и температуру плавления.

Глава 3. Новый минерал беломаринаит $KNaSO_4$ - сульфат вулканических эксгаляций вулкана Толбачик

3.1. Место взятия, морфология и физические свойства беломаринаита

Как уже было сказано выше проба, в которой был обнаружен новый минеральный вид, была взята 27.05.2013 г. вулканологами – М.Г и А.Б. Белоусовыми на Толудском лавовом поле на потоке лавы ТТИ (рисунок 13), температура которой, была около 1000°С.

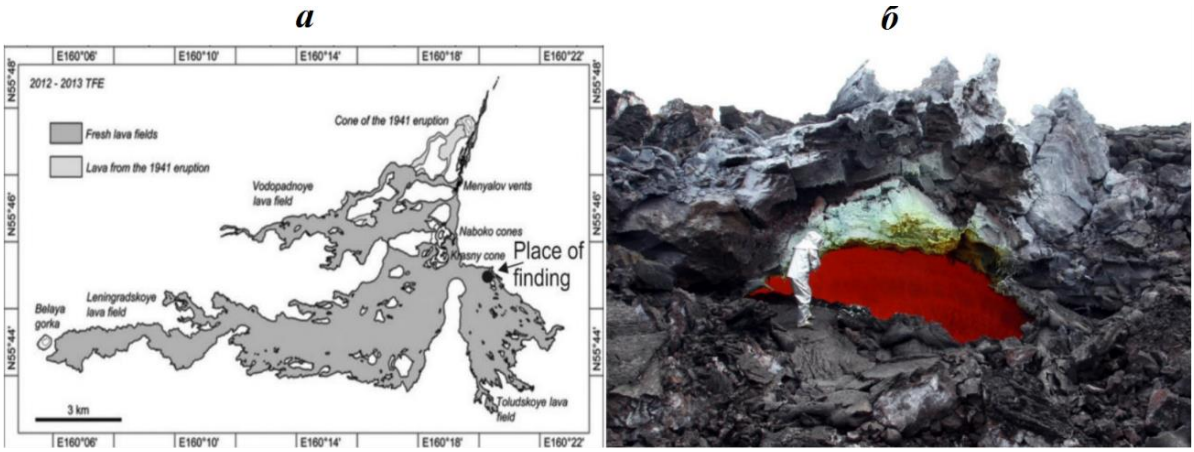

Рисунок 13. Место взятия пробы (а) и отбор пробы содержащей новый минеральный вид А.Б. Белоусовым (б). Фото М.Г. Белоусовой.

Образец является продуктом дегазации активного лавового потока трахиандезитового состава и оказался новым минеральным видом, который был назван беломаринаитом в честь Марины Геннадиевны Белоусовой за ее вклад в изучение ТТИ и БТТИ. Минерал утвержден Комиссией по новым минералам, названиям и классификации минералов Международной Минералогической Ассоциации 4 апреля 2018 г. Эталонный образец нового минерального вида был передан в Минералогический музей Санкт-Петербургского государственного университета (номер по каталогу 1/19678).

Минерал представляет собой древовидные (скелетные) образования (рисунок 14). Средний размер кристаллов 0.5-0.7 мм. Минерал прозрачный, бирюзовый, светло-зеленый, цвет черты (порошка) белый.

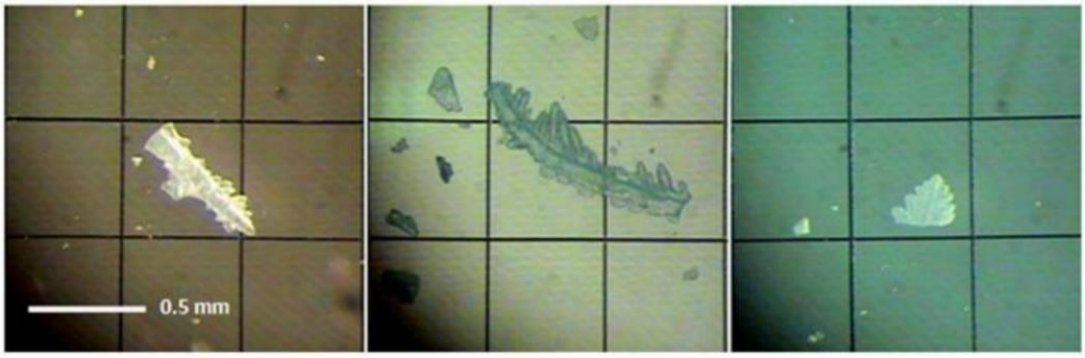

Рисунок 14. Кристаллы беломаринаита $KNaSO_4$(фотография из (Filatov et al., 2019**)**).

Электронная микрофотография кристалла беломаринаита представлена на рисунке 15.

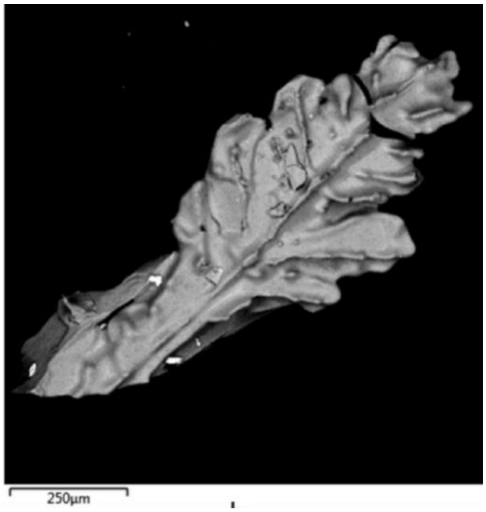

Рисунок 15. Электронные микрофотографии беломаринаита $KNaSO_4$(фотография из (Filatov et al., 2019)).

Твердость по шкале Мооса 2-3. Расчетная плотность, основанная на эмпирической формуле и параметрах элементарной ячейки монокристалла, составляет 2.687 г / $см^3$. По своим оптическим свойствам минерал одноосный, положительный, ω = 1.485(3), ε = 1.488(3) (λ = 589 nm) . Не проявляет плеохроизма.

3.2. Рентгенофазовый анализ природного образца

Для порошковой рентгенографии отбирались по возможности мелкие кристаллы, на которых после растирания выполнялись исследования. На дифрактограмме (рисунок 16) видно, что образец с вулкана Толбачик содержит в основном беломаринаит $KNaSO_4$ и совсем мелкие пики, не диагностированной фазы.

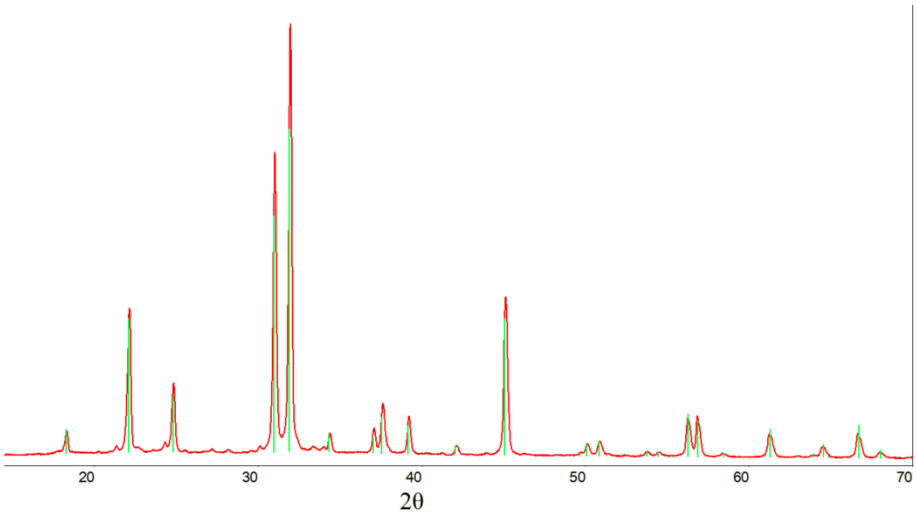

Рисунок 16. Дифрактограмма природного образца беломаринаита: красные линии – природный образец, зеленые – теоретическая расчетная дифрактограмма синтетического аналога $KNaSO_4$ согласно (ICSD-26014).

Параметры элементарной ячейки рассчитаны в программе PDWIN (Уточнение ПЭЯ): a = 5.607(1), c = 7.178(1) Å, V=195.25(6) Å^3. Сопоставление экспериментальной и расчетной дифрактограмм приведено в таблице 7.

Таблица 7. Сопоставление экспериментальной и расчетной дифрактограмм для беломаринаита. 8 диагностических линий отмечены жирным шрифтом.

$I_{изм.}$	$d_{изм.}$	$I_{выч.}$	$d_{выч.}$	*hkl*
5	4.858	7	4.856	010
31	**4.022**	13, **27**	**4.022, 4.022**	**011, 101**
26	**3.591**	**16**	**3.589**	**002**
74	**2.884**	**15, 56**	**2.886, 2,886**	**012, 102**
100	**2.800**	**100**	**2.803**	**110**
5	2.608	5	2.611	111
6	2.426	5	2.428	020
16	**2.391**	**11**	**2.392**	**003**
8	**2.296**	**7**	**2.300**	**201**
2	2.144	2	2.146	103
38	**2.008**	**40**	**2.011**	**022**
2	1.820	4	1.820	113
4	1.794	5	1.794	004
10	**1.634**	**12**	**1.634**	**212**
8	1.618	11	1.618	030
6	1.512	9	1.511	114
3	1.443	3	1.443	204
6	1.401	10	1.401	220
1	1.376	2	1.376	105
2	1.259	5	1.260	132

3.3. Химический состав беломаринаита

Химический состав изучался с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN “Vega 3” с энергетическим спектрометром X-MAX50 (Oxford) при 20 KV и 0.730 nA с диаметром зонда 0.22 μm. Было проведено 58 анализов. Результаты были обработаны в программном комплексе *AZtec*. Результаты химического анализа беломаринаита приведены в таблице 8. Никаких элементов, кроме приведенных в таблицах, не было обнаружено.

Таблица 8. Химический состав беломарината

Компонент	Мас. %	Вариация	Станд. откл.	Эталон
Na_2O	18.14	16.51–20.60	0.87	Санидин
K_2O	28.68	27.27–30.59	0.93	Санидин
SO_3	51.46	49.97–52.47	0.48	FeS_2
CuO	2.29	0.60–3.29	0.56	$CuFeS_2$
Всего	100.57		0.88	

Эмпирическая формула, рассчитанная на 4 атома кислорода (apfu), имеет вид $(Na_{0.92}K_{0.95}Cu_{0.04})_{\sum 1.91}S_{1.01}O_4$ и близка к идеализированной $KNaSO_4$. Формула подтверждена результатами расшифровки кристаллической структуры (смотри ниже) и совпадает с формулой синтетического аналога (Okada, Osaka, 1980).

3.4. Кристаллическая структура беломаринаита

Эксперимент проводился на монокристальном дифрактометре Bruker Kappa APEX DUO с CCD детектором на MoKα излучении. Монокристаллы беломаринаита имели двойниковые сростки. Матрица двойникования [-100/0-10/001] размер кристалла 0.10×0.07×0.08 мм. Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов по 2069 рефлексам. Кристаллическая структура беломаринаита была решена методом изменения знака заряда и уточнена на основе 713 наблюдаемых рефлексов с использованием программного комплекса Jana 2006 (Petricek et al., 2006) (таблица 8).

Структура уточнена в соответствии с двумя моделями: по аналогии с синтетическим аналогом в пр. гр. *P*3*m*1, а также в пр. гр. *P*-3*m*1, характерной для афтиталита (Okada, Osaka, 1980). Параметры уточнения структуры беломаринаита в центросимметричной и нецентросимметричной группах приведены в приложении 2. В приложениях 3-5 приведены

координаты атомов, параметры анизотропного смещения атомов и избранные расстояния длины связи для беломаринаита в центросимметричной группе.

Из параметров уточнения и в соответствии со статьей (Okada, Osaka, 1980), в которой приведено уточнение на синтетических аналогах, для беломаринаита была выбрана нецентросимметричная пространственная группа *P*3*m*1, *a* = 5.6072(3), *c* = 7.1781(4) Å, *V* = 195.45(2) Å^3 (таблица 9).

Таблица 9. – Параметры уточнения кристаллической структуры беломаринаита.

Химическая формула по результатам уточнения	**$KNaSO_4$**
*M*r (Молекулярный вес)	158.1
Сингония, пространственная группа	Тригональная, *P*3*m*1
Температура (K)	293
a, *c* (Å)	5.6072(3), 7.1781(4)
V (Å^3)	195.45(2)
Z	2
Излучение	Mo *K*α
μ (мм$^{-1}$)	1.87
Дифрактометр	Bruker Kappa APEX DUO
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы	2069, 713, 664
R_{int}	0.012
(sin θ/λ)max (Å^{-1})	0.851
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.027, 0.033, 1.95
Количество уточняемых параметров	38
(Δ/σ)max	0.28, –0.34

Координаты атомов, параметры анизотропного смещения атомов и избранные длины связи приведены в таблицах 10–12.

Таблица 10. Координаты атомов, параметры заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (Å^2) для беломаринаита.

Атом	*x*	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)	Позиция Вайкова
Na	0	0	0.5165(12)	0.0233 (5)	1	1*a*
*M*1(Na/K)	0.6666	0.3333	0.6981(3)	0.0199 (9)	0.78/0.22	1*c*
*M*2(K/Na)	0.3333	0.6666	0.3183(2)	0.0303 (8)	0.78/0.22	1*b*
K	0	0	0.0124(5)	0.0368 (4)	1	1*a*
S1	0.6666	0.3333	0.2505(3)	0.0213 (6)	1	1*c*
S2	0.3333	0.6666	0.7787(3)	0.0145 (5)	1	1*b*
O1	0.6666	0.3333	0.0586(14)	0.071 (4)	1	1*c*
O2	0.3333	0.6666	0.9856(12)	0.0378 (18)	1	1*b*
O3	0.1913(6)	−0.1913(6)	0.7128(11)	0.058 (3)	1	3*d*
O4	0.8070(5)	−0.8070(5)	0.3180(11)	0.055 (2)	1	3*d*

Таблица 11. Параметры анизотропных смещений атомов (Å^2) в кристаллической структуре беломаринаита.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.0174 (5)	0.0174 (5)	0.035 (1)	0.0087 (2)	0	0
*M*1	0.0145 (9)	0.0145 (9)	0.031(2)	0.0072 (4)	0	0
*M*2	0.0325(8)	0.0325 (8)	0.026 (2)	0.0162 (4)	0	0
K	0.0450 (5)	0.0450 (5)	0.0204 (7)	0.0225 (2)	0	0
S1	0.0173 (7)	0.0173 (7)	0.029 (1)	0.0086 (3)	0	0
S2	0.0151 (6)	0.0151 (6)	0.0134 (9)	0.0075 (3)	0	0
O1	0.099 (5)	0.099 (5)	0.016 (3)	0.049 (3)	0	0
O2	0.045 (2)	0.045 (2)	0.023 (3)	0.023 (1)	0	0
O3	0.078 (3)	0.078 (3)	0.050 (3)	0.063 (3)	−0.005 (1)	0.005 (1)
O4	0.049 (2)	0.049 (2)	0.081 (4)	0.036 (2)	−0.019 (1)	0.019 (1)

Таблица 12. Некоторые длины связей для беломаринаита.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
K		*M*1 ($Na_{0.78}$ $K_{0.22}$)	
K—O3	2.842(7) × 3	*M*1—O1	2.588(10)
K—O4	2.885(7) × 3	*M*1—O3	2.816(4) × 6
K—O1	3.243(2) × 3	*M*1—O4	3.050(8) × 3
K—O2	3.254(2) × 3	$<M1–O>_{10}$	2.863
$<K–O>_{12}$	3.056	*M*2 ($K_{0.78}$ $Na_{0.22}$)	
Na		*M*2—O2	2.388(7)
Na1—O3	2.332(8) × 3	*M*2—O4	2.815(2) × 6
Na1—O4	2.355(8) × 3	*M*2—O3	3.150(5) × 3
$<Na–O>_6$	2.344	$<M2–O>_{10}$	2.873
S1—O1	1.378(10)	S2—O2	1.485(8)
S1—O4	1.446(4) × 3	S2—O3	1.458(5) × 3
$<S1–O>_4$	1.429	$<S2–O>_4$	1.465

Описание кристаллической структуры. Структура беломаринаита изоструктурна синтетическому аналогу $KNaSO_4$ (Okada, Osaka, 1980). На рисунке 17 приведено сопоставление этих двух структур, видно незначительное различие в заполнении позиций *M*1 и *M*2 – в беломаринаите атомы K и Na частично разупорядочены по этим позициям (таблица 9) в то время как в синтетическом аналоге $KNaSO_4$ они упорядочены полностью по этим позициям (Okada, Osaka, 1980).

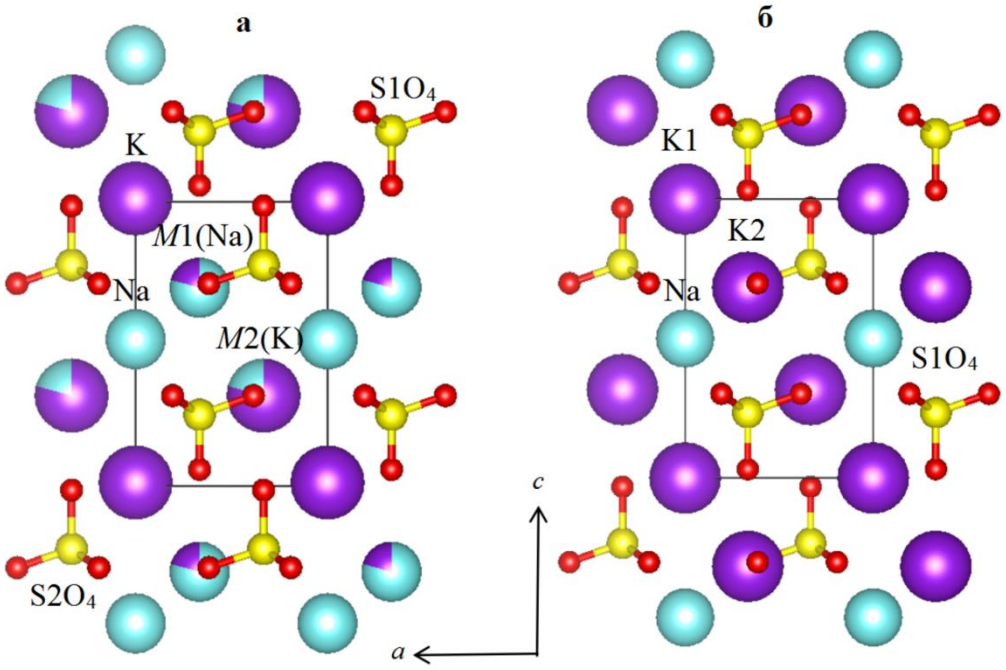

Рисунок 17. Сопоставление кристаллических структур (а) беломаринаита и (б) синтетического аналога беломаринаита $KNaSO_4$. Взято из (Filatov et al., 2019; Okada, Osaka, 1980).

Структура, как это типично для сульфатов, островная с изолированными тетраэдрами SO_4. В кристаллической структуре беломаринаита имеются десять независимых позиции атомов: две для S, одна для K, одна для Na и позиции *M*1 и *M*2 и четыре O. Катион Na имеет октаэдрическую координацию с шестью атомами кислорода со связями, характерными для Na–O (2.332–2.355 Å). Катион K координирован двенадцатью атомами кислорода со связями 2.84–3.25 Å. Средняя длина связи *M*1–O и *M*2–O в десятивершинниках $M1O_{10}$ и $M2O_{10}$ составляет 2.86 Å и 2.87 Å, соответственно. Позиция *M*1 на 78% занята атомами Na и на 22% K. Позиция *M*2, наоборот, на 78% занята атомами K и на 22% Na. Структура построена из стержней полиэдров K и Na вытянутых вдоль оси *c*, связанных гранями, между стержнями располагаются полиэдры *M*1 (0.22K/0.78Na) и *M*2 (0.78K/0.22Na) и тетраэдры $S1O_4$ и $S2O_4$. Вершины соседних тетраэдров SO_4 направлены в противоположные стороны вдоль оси *c*. (рисунок 18).

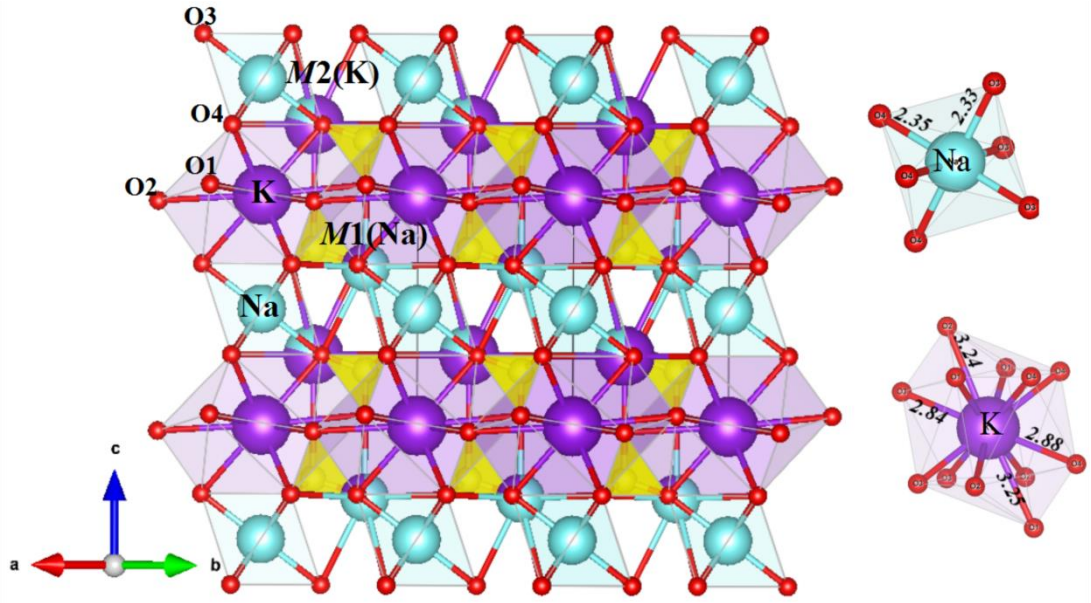

Рисунок 18. Кристаллическая структура беломаринаита.

Длины связей в полиэдре $M1O_{10}$ с большим содержанием Na (<*M*1–O> = 2.86 Å) слишком велики для Na по сравнению со средним значением 2.34 Å (International Tables., 2006). Однако полиэдры *M*1 и *M*2 имеют общие грани O3O3O4O4 размером 2.4×3.4 Å. Размер этих граней подходит для миграции атомов в беломаринаите.

Аналогичные примеры размещения атомов Na в слишком крупных для них позициях, описаны в боратах $BaNaMe(BO_3)_2$ (*Me* = Sc, Y) в (Волков и др., 2012). По данным (International Tables, 2006), средние длины связей <Ba—O> и <Na—O> составляют 2.738 и 2.336 Å, соответственно. При высоких температурах эти катионы (Ba^{2+} и Na^{+}) разупорядочены по одним и тем же катионным позициям. Далее при охлаждении происходит упорядочение атомов Ba и Na при 775°C (Sc) и 375°C (Y), соответственно. Кроме того, катионное упорядочение приводит к небольшой перегруппировке BaO_9 (<Ba–O> = 2.796 Å (Sc) и 2.822 Å (Y)) и NaO_9 (<Na–O> = 2,873 Å (Sc) и 2,867 Å (Y)) координационные полиэдры (рисунок 19). В полиэдрах NaO_6 (рисунок 19, сплошные линии) связи также большие, 2.642 и 2.714 Å. Полиэдры BaO_9 и NaO_9 связаны между собой общими гранями размером 3,4×3,4 $Å^2$.

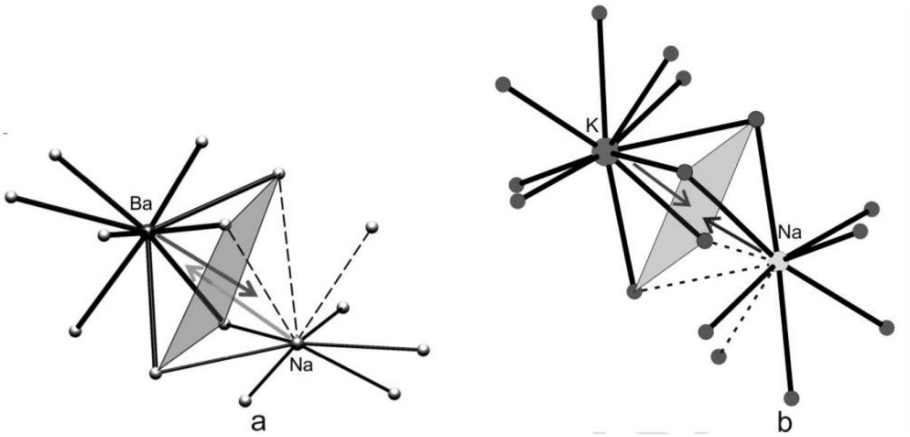

Рисунок 19. Сцепление унаследованных полиэдров: а – полиэдры BaO_9 и NaO_9 в кристаллических структурах $BaNaMe(BO_3)_2$ (*Me* = Sc, Y) (Волков и др., 2012), б – полиэдры Na_2O_{10} и K_2O_{10} в кристаллической структуре беломаринита. Сплошными линиями отмечены нормальные полиэдры Na.

3.5. Данные термического анализа беломаринаита (ДСК/ТГ)

На кривой ДСК отмечаются три эффекта (рисунок 20), которые согласуются с данными из литературы для синтетического образца. На кривой ТГ для беломаринаита наблюдается незначительная потеря массы (1.2%) в интервале температур 700–1000 ℃ (рисунок 20).

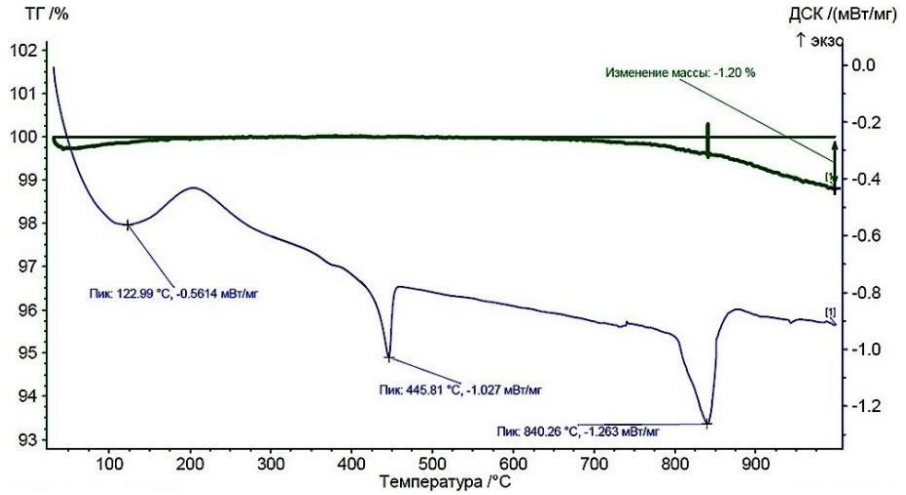

Рисунок 20. Кривые ДСК и ТГ для беломаринаита.

В работе (*Abboudy et al.*, 1993) высказано предположение, что первому широкому эндотермическому пику (123°C) соответствует фазовый переход второго рода. Изучено

влияние изменения стехиометрии *x* на этот фазовый переход $(Na_xK_{1-x})_2SO_4$. Авторами утверждается, что фазовый переход некоторых сегнетоэлектрических твердых растворов становится более диффузионным по мере увеличения концентрации одного компонента за счет другого. Значение C_p при температуре перехода, $T_{фп}$, является функцией *x*, оно сначала резко увеличивается с увеличением *x*, а затем резко уменьшается при более высоких значениях *x* (рисунок 21 из (*Abboudy et al.,* 1993)).

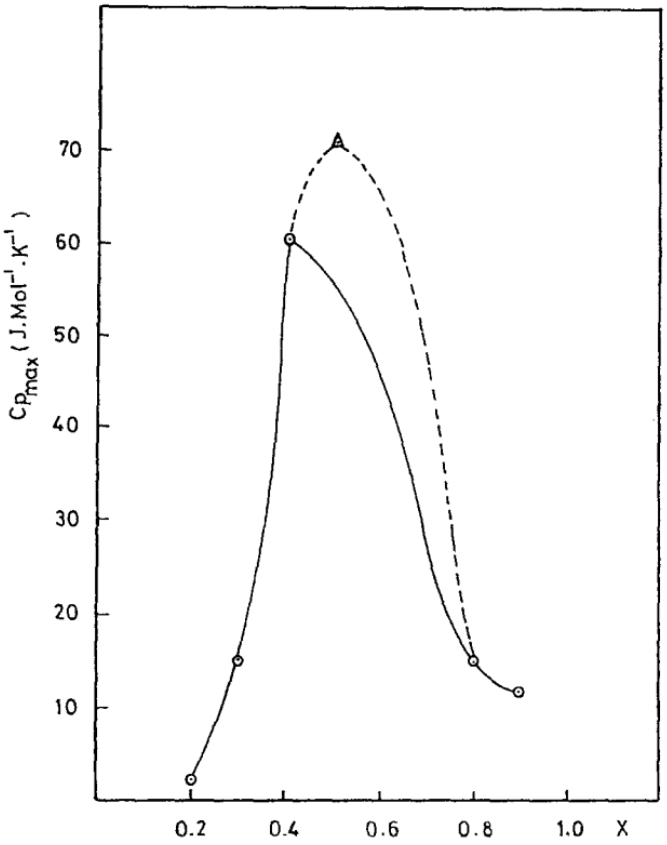

Рисунок 21. Максимальное значение C_p при температуре перехода в зависимости от параметра замещения *x* $(Na_xK_{1-x})_2SO_4$. Взято из (*Abboudy et al.,* 1993).

Полученные данные о структуре при температуре 300 °С свидетельствуют о том, что действительно при повышении температуры структура беломаринаита незначительно меняется (подробнее об этом см. 3.9) и происходит фазовый переход второго термодинамического рода.

При повышении температуры на кривой ДСК при 446°С (максимум пика) пик соответствует полиморфному переходу первого рода. Данный полиморфный переход типа упорядочение – разупорядочение в системе Na_2SO_4–K_2SO_4 обсуждается также в работе (Kumari, Secco, 1983). При 840°С образец плавится. Температуры максимума эффектов определяли по изменению первой производной.

3.6. Полиморфные переходы беломаринаита $KNaSO_4$ в интервале 20-800 °C по монокристальным рентгендифракционным данным

После изучения структуры низкотемпературной модификации беломаринаита и полученных кривых ДСК и ТГ, было принято решение изучить изменения структуры, происходящие с повышением температуры.

Монокристалл беломаринаита был снят на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S при 300, 500, 600 и 800 °C. Данные температуры были выбраны для изучения поведения структуры НТ-модификации при повышении температуры, в частности при 300 °C (до фазового перехода), съемка при 500 °C сразу после данного фазового перехода, при 600 °C и 800 °C. Выбранный кристалл был относительно изометричным с размерами 0.3×0.2×0.3 мм. Обработка эксперимента проводилась в программе Jana 2006 (Petricek et al., 2006). Монокристалл был приклеен на стеклянный волосок и помещён в стеклянный капилляр.

По порошковой дифракционной картине при терморентгеновском эксперименте отчётливо виден всего один фазовый переход первого рода при 480 ± 10°C. Однако после изучения монокристальных съемок был обнаружен еще один возможный полиморфный переход. Так при съемке 300 °C структура была изучена в соответствии с НТ модификацией беломаринаита (тригональная сингония, *P*3*m*1, *Z* =2, *a* = 5.607 Å, *c* = 7.178 Å, *V* = 195 Å^3) и моделью афтиталита (тригональная сингония, *P*-3*m*1, *Z* =1, *a* = 5.680 Å, *c* = 7.309 Å, *V* = 204 Å^3). Сопоставление параметров уточнения кристаллической структуры при 300 ℃приведено в приложении 6. В приложениях 7-9 приведены координаты атомов, параметры анизотропного смещения атомов и избранные расстояния длины связи для беломаринаита при 300°C в нецентросимметричной группе.

Кристаллическая структура была решена методом изменения знака заряда и уточнена на основе 398 наблюдаемых отражений (таблица 13). Фактор сходимости при уточнении в центросимметричной и нецентросимметричной группе практически не меняется, в связи с этим предпочтение отдавалось более высокосимметричной группе *P*-3*m*1 с центром инверсии. Центросимметричная группа (*P*-3*m*1) является подгруппой группы (*P*3*m*1). В связи с этим при повышении температуры проявляется тенденция перехода структуры в более высокосимметричную. Предположительно именно данный фазовый переход выявлен на кривых ДСК (является переходом второго термодинамического рода), что согласуется с данными из (*Abboudy et al.,* 1993).

Таблица 13. – Параметры уточнения кристаллической структуры беломаринаита при 300 °C.

Химическая формула по результатам уточнения	**$KNaSO_4$**
*M*r (Молекулярный вес)	332.4 (4)
Сингония, пространственная группа	Тригональная, *P*-3*m*1
Температура (K)	573
a, *c* (Å)	5.6914 (6), 7.370 (3)
V (Å^3)	206.73(9)
Z	2
Излучение	Mo *K*α
μ (мм$^{-1}$)	2.22
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы	684, 221, 173
R_{int}	0.035
(sin θ/λ)max (Å-1)	0.686
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.056, 0.088, 3.73
Количество уточняемых параметров	22

Координаты, эквивалентные и анизотропные параметры смещения атомов, заселенности и избранные длины связей приведены в таблицах 14–16.

Таблица 14. Координаты, эквивалентные параметры смещения атомов и заселенности для беломаринаита при 300 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
Na	0	0	0.5	0.047 (4)	1
*M*1(Na/K)	0.6666	0.3333	0.6969(9)	0.0432 (19)	0.50/0.50
K	0	0	0	0.064 (3)	1
S1	0.6666	0.3333	0.2415 (8)	0.0376 (14)	1
O1	0.6666	0.3333	0.048 (3)	0.098 (7)	1
O2	0.8054(6)	-0.8054 (6)	0.303 (2)	0.076 (5)	1

Таблица 15. Параметры анизотропных смещений атомов (Å^2) беломаринаита при 300 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.035(3)	0.035 (3)	0.069 (11)	0.0176 (17)	0	0
*M*1	0.0356 (17)	0.0356 (17)	0.059(5)	0.0178 (8)	0	0
K	0.075 (3)	0.075 (3)	0.041 (6)	0.0377 (15)	0	0
S1	0.0347 (14)	0.0347 (14)	0.043 (3)	0.0174 (7)	0	0
O1	0.112 (9)	0.112 (9)	0.070 (12)	0.056 (4)	0	0
O2	0.064 (4)	0.064 (4)	0.125 (9)	0.051 (4)	-0.009 (2)	0.009 (2)

Таблица 16. Некоторые длины связей для беломаринаита при 300 °C.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
	K		*M*1 ($Na_{0.50}$ $K_{0.50}$)
K—O1	3.305(2) × 6	M1—O1	2.59(2)
K—O2	2.943(12)× 6	M1—O2	3.210(15) × 3
$<K–O>_{12}$	3.124	M1—O2	2.859(3) × 6
	Na	$<M1–O>_{10}$	2.937
Na—O2	2.405(10) × 6	S1—O1	1.42(2)
$<Na–O>_6$	2.405	S1—O2	1.441(6) × 3
		$<S1–O>_4$	1.435

В кристаллической структуре беломаринаита при 300 °C в отличие от комнатной имеются шесть позиций атомов: одна для S, одна для K, одна для Na, позиция *M*1 и две для O. Атомы K и Na, разупорядочены по позиции *M*1 полностью (*M*1: 0.50/0.50). Сопоставление двух структур беломаринаита при комнатной температуре и при 300 °C приведены на рисунке 22.

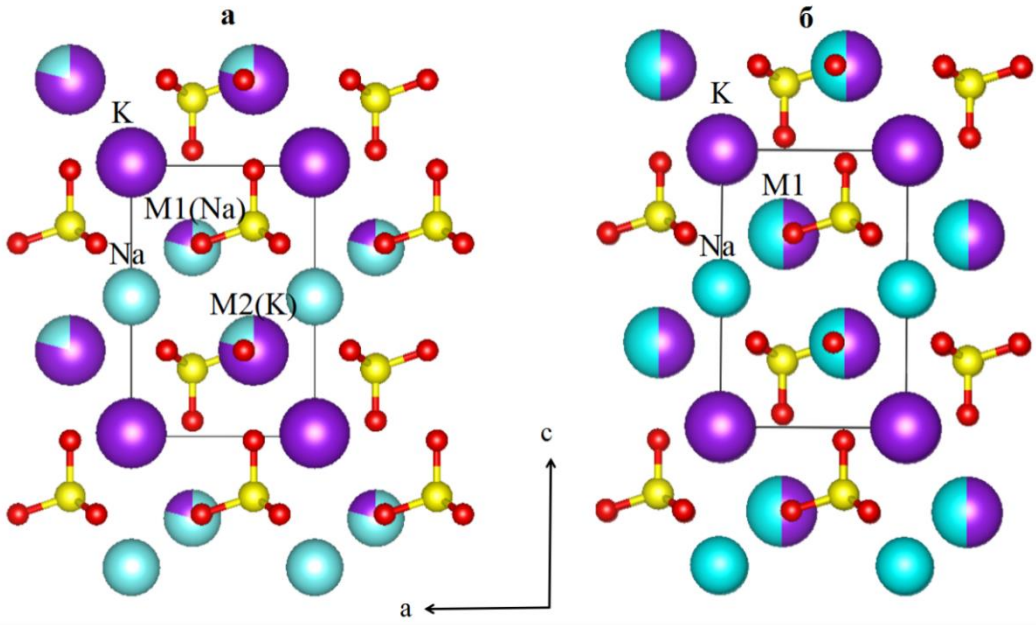

Рисунок 22. Сопоставление кристаллических структур (а) беломаринаита при 20 °C и (б) при 300 °C. Нарисовано по данным из (Filatov et al., 2019) и эта работа.

Три съемки структуры беломаринаита при 500, 600 и 800 °C уточнены в соответствии с моделью высокотемпературных фаз Na_2SO_4 и K_2SO_4. Уточнение структур при 500, 600 и 800 °C показало сходные данные: при этих температурах беломаринаит кристаллизуется в гексагональной сингонии, $P6_3/mmc$, $Z = 2$, однако происходит процесс разупорядочения K и Na по двум позициям структуры без изменения симметрии. При 500 °C $a = 5.66$ Å, $c = 7.75$ Å, $V = 215$ Å^3, при 600 °C $a = 5.67$ Å, $c = 8.02$ Å, $V = 224$ Å^3. В таблице 17 представлены параметры

уточнения для структуры беломаринаита при 500 и 600 °C. При этих температурах заселенность позиций *M*1 и *M*2 практически не меняется.

Таблица 17. – Параметры уточнения кристаллической структуры беломаринаита при 500 / 600 °C.

Химическая формула по результатам уточнения	**$KNaSO_4$**	
*M*r (Молекулярный вес)	158.1	
Сингония, пространственная группа	Гексагональная, $P6_3/mmc$	
Температура (K)	773	873
a, *c* (Å)	5.668 (5), 7.750 (3)	5.679 (6), 8.022 (4)
V (Å^3)	215.68	224.06
Z	2	
Излучение	Mo *K*α	
μ (мм$^{-1}$)	1.70	1.63
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S	
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы	738, 123, 54	283, 73, 31
R_{int}	0.075	0.082
(sin θ/λ)max (Å-1)	0.669	0.679
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.034, 0.042, 1.30	0.021, 0.047, 1.20

Координаты, эквивалентные и анизотропные параметры смещения атомов, заселенности и избранные длины связей приведены в таблицах 18–23.

Таблица 18. Координаты, эквивалентные параметры смещения атомов и заселенности для беломаринаита при 500 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
*M*1(Na1/K1)	0	0	0	0.167 (6)	0.26/0.74
*M*2(Na2/K2)	0.3333	0.6666	0.75	0.193 (5)	0.74/0.26
S1	0.3333	0.6666	0.25	0.109 (4)	1
O1	0.1921 (10)	0.3842 (19)	0.25	0.220 (11)	0.6667
O2	0.266 (5)	0.532 (10)	0.408 (5)	0.38 (3)	0.3333

Таблица 19. Координаты, эквивалентные параметры смещения атомов и заселенности для беломаринаита при 600 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
*M*1(Na1/K1)	0	0	0	0.210 (3)	0.26/0.74
*M*2(Na2/K2)	0.3333	0.6666	0.75	0.52 (4)	0.74/0.26
S1	0.3333	0.6666	0.25	0.115 (2)	1
O1	0.1942 (14)	0.388 (3)	0.25	0.267 (12)	0.6667
O2	0.241 (4)	0.483 (8)	0.378 (5)	0.49 (3)	0.3333

Таблица 20. Параметры анизотропных смещений атомов (Å^2) беломаринаита при 500 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
*M*1	0.170 (7)	0.170 (7)	0.161(8)	0.085 (4)	0	0
*M*2	0.125 (6)	0.125 (6)	0.329(10)	0.062 (3)	0	0
S1	0.090 (5)	0.090 (5)	0.146 (6)	0.045 (2)	0	0
O1	0.203 (12)	0.132 (12)	0.30 (2)	0.066 (6)	0	0
O2	0.33 (2)	0.47 (6)	0.39 (3)	0.23 (3)	0.12 (2)	0.24 (4)

Таблица 21. Параметры анизотропных смещений атомов (Å^2) беломаринаита при 600 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
*M*1	0.220 (4)	0.220 (4)	0.192(5)	0.1099 (18)	0	0
*M*2	0.194 (13)	0.194 (13)	1.16(13)	0.097 (7)	0	0
S1	0.096 (2)	0.096 (2)	0.153 (5)	0.0480 (12)	0	0
O1	0.274 (12)	0.190 (12)	0.31 (3)	0.095 (6)	0	0
O2	0.54 (2)	0.44 (8)	0.44 (6)	0.22 (4)	0.00 (3)	0.01 (6)

Таблица 22. Некоторые длины связей для беломаринаита при 500 °C.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
*M*1 ($Na_{0.26}$ $K_{0.74}$)		*M*2 ($Na_{0.74}$ $K_{0.26}$)	
*M*1—O1	2.704(7) × 6	*M*2—O1	2.845(7) × 6
*M*1—O2	2.71(5)× 6	*M*2—O2	2.74(4) × 6
$<M1–O>_{12}$	2.031	$<M2–O>_{12}$	2.792
		S1—O1	1.387(9) × 3
		S1—O2	1.39(4) × 6
		$<S1–O>_9$	1.389

Таблица 23. Некоторые длины связей для беломаринаита при 600 °C.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
*M*1 ($Na_{0.26}$ $K_{0.74}$)		*M*2 ($Na_{0.74}$ $K_{0.26}$)	
*M*1—O1	2.770(9) × 6	*M*2—O1	2.852(12) × 6
*M*1—O2	2.57(5)× 6	*M*2—O2	2.74(4) × 6
$<M1–O>_{12}$	2.67	$<M2–O>_{12}$	2.792
		S1—O1	1.387(9) × 3
		S1—O2	1.39(4) × 6
		$<S1–O>_9$	1.389

Расшифровка структуры при 800 °C показала что, как и при 500 и 600 °C беломаринаит кристаллизуется в гексагональной сингонии, $P6_3/mmc$, Z =2, a = 5.65 (4) Å, c = 8.35 (6) Å, V = 197 (4) Å^3. В таблице 24 представлены кристаллохимические данные для структуры беломаринаита при 800 °C.

Таблица 24. – Параметры уточнения кристаллической структуры беломаринаита при 800 °C.

Химическая формула по результатам уточнения	**$KNaSO_4$**
*M*r (Молекулярный вес)	197.2 (4)
Сингония, пространственная группа	Гексагональная, $P6_3/mmc$
Температура (K)	1023
a, *c* (Å)	5.654 (4), 8.353 (6)
V (Å^3)	231.25
Z	2
Излучение	Mo *K*α
μ (мм$^{-1}$)	2.49
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы	1174, 109, 32
R_{int}	0.0210
(sin θ/λ)max (Å-1)	0.672
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.052, 0.097, 1.30

Координаты, эквивалентные и анизотропные параметры смещения атомов, заселенности и избранные длины связей приведены в таблицах 25–27.

Таблица 25. Координаты, эквивалентные параметры смещения атомов (Å^2) и заселенности беломаринаита при 800 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
*M*1(Na1/K1)	0	0	0	0.202 (8)	0.5/0.5
*M*2(Na2/K2)	0.3333	0.6666	0.75	0.239 (12)	0.5/0.5
S1	0.3333	0.6666	0.25	0.072 (2)	1
O1	0.201 (3)	0.401 (6)	0.25	0.147 (7)	0.6667
O2	0.296 (5)	0.592 (10)	0.362 (3)	0.147 (7)	0.3333

Таблица 26. Параметры анизотропных смещений атомов (Å^2) беломаринаита при 800 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
*M*1	0.192 (7)	0.192 (7)	0.22(2)	0.096 (4)	0	0
*M*2	0.221 (14)	0.221 (14)	0.27(2)	0.111 (7)	0	0
S1	0.068 (2)	0.098 (2)	0.079 (5)	0.0341 (12)	0	0
O1	0.274 (12)	0.190 (12)	0.31 (3)	0.095 (6)	0	0
O2	0.54 (2)	0.44 (8)	0.44 (6)	0.22 (4)	0.00 (3)	0.01 (6)

Таблица 27. Некоторые длины связей для беломаринаита при 800 °C.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
*M*1 ($Na_{0.5}$ $K_{0.5}$)		*M*2 ($Na_{0.5}$ $K_{0.5}$)	
*M*1—O1	2.87(3) × 6	*M*2—O1	2.84(3) × 6
*M*1—O2	3.12(5)× 6	*M*2—O2	3.24(6) × 6
<*M*1–O>$_{12}$	2.99	<*M*2–O>$_{12}$	3.04
		S1—O1	1.30(3) × 3
		S1—O2	1.00(3) × 6
		<S1–O>$_9$	1.1

В структуре при 500 и 600 °С есть две независимые позиции *M*1(K/Na) и *M*2(K/Na), в которых атомы K и Na частично разупорядочены (*M*1: 0.74/0.26 и *M*2: 0.26/0.74), позиция S и две позиции O1 и O2 (с заселенностью 0.66 и 0.33) (рисунок 23 а, б). При 800 °С в структуре сохраняются две независимые позиции *M*1(K/Na) и *M*2(K/Na), в которых атомы K и Na разупорядочены полностью (*M*1: 0.5/0.5 и *M*2: 0.5/0.5), позиция S и две позиции O1 и O2 (с заселенностью по 0.66 и 0.33 соответственно) (рисунок 23 в).

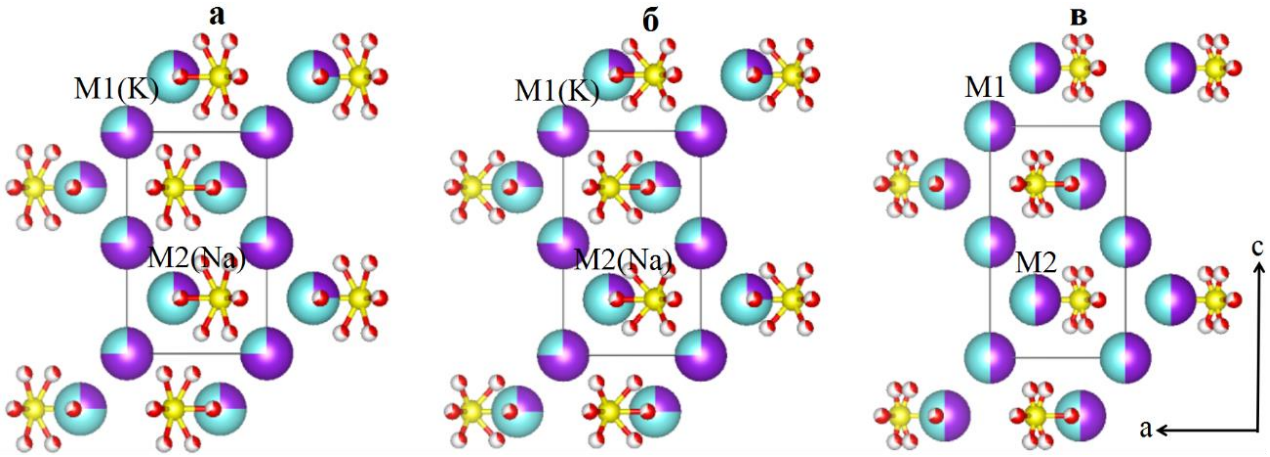

Рисунок 23. Структуры беломаринаита (а) при 500 °С, (б) при 600 °С и (в) при 800 °С.

3.7. Термические фазовые превращения и термическое расширение беломаринаита

Термическое поведение минерала высокотемпературного генезиса представляет несомненный интерес. В настоящей работе исследование термического поведения беломаринаита проводили *in situ* методами терморентгенографии поликристаллов в атмосфере воздуха.

Режим съемки. Методом терморентгенографии исследовали беломаринаит и его синтетический аналог. Результаты по синтетическому аналогу приведены в главе 5.

Синтетический аналог был получен путем нагревания механической эквимолярной смеси сульфатов калия и натрия и изучался при охлаждении. Поскольку синтетический образец изучался при охлаждении, природный беломаринаит сначала был нагрет до 800°С с шагом по температуре 100°С, и только после этого проводили исследование в процессе охлаждения с более мелким шагом 10°С.

При охлаждении на дифракционной картине наблюдались пики гексагональной ВТ-фазы $KNaSO_4$ (описанной выше) до 470 ± 5°С и до 480 ± 10°С, соответственно (рисунок 24). При дальнейшем охлаждении происходил переход в тригональную фазу $KNaSO_4$ через

двухфазную область (в интервале 480-460) при 470°C наблюдались пики обеих фаз, ниже были обнаружены пики только тригонального беломарината – переход обратим, как отмечалось в работе (Eysel et al., 1985). На дифракционных картинах сложно отметить, где появляется нецентросиметричный беломаринаит, поэтому переход между тригональными полиморфами *P*-3*m*1 ↔ *P*3*m*1 определен по данным ДСК, температуру перехода оценили приблизительно как 150 °C.

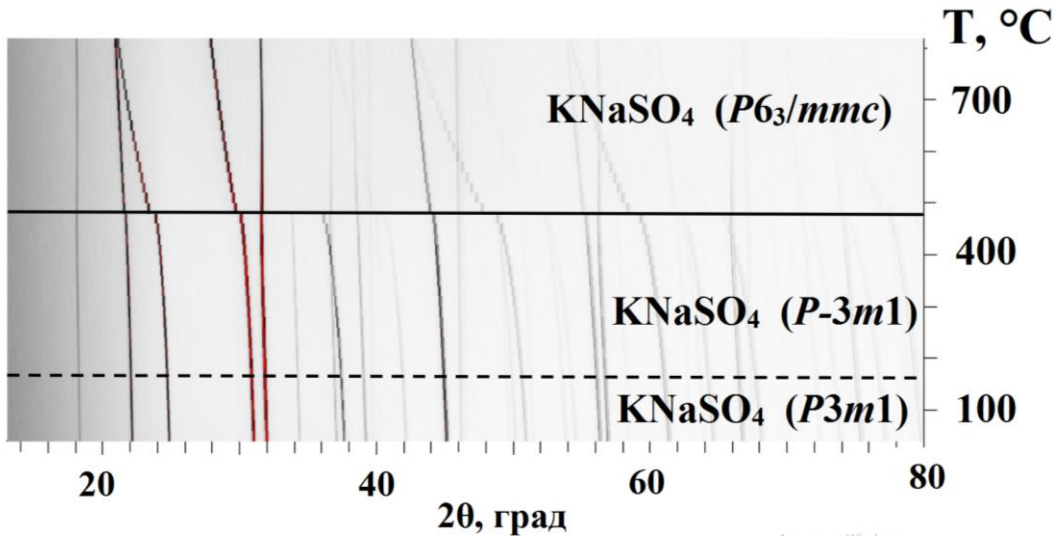

Рисунок 24. Термическое фазовое превращение при охлаждении в беломаринаите (Белоусова и др., 2021). Горизонтальной линией обозначена температура фазового перехода. Дифракционная картина 2D.

Термическое расширение полиморфов. Графики изменения параметров и объема элементарной ячейки полиморфных модификаций в функции от температуры показаны на рисунке 25. Поскольку процесс термического расширения обратим, мы можем обсуждать графики изменения параметров и объема элементарной ячейки при нагревании, хотя съемки проводили при охлаждении от 800°C.

На рисунке 25 видно, что зависимость параметра *a* представляет собой выпуклую кривую, в то время как для параметра *c* и объема *V* – вогнутую кривую. На основании того, что по структурным исследованиям беломаринаита при 300 °C был обнаружен промежуточный полиморф, и параметры и объем с 300 °C начинают незначительно изгибаться, было решено разделить температурный интервал. Начиная от комнатной температуры и до 300 °C, существует НТ-модификация беломаринаита. С 300 °C и до 470 °C существует промежуточная центросимметричная модификация беломаринаита, изоструктурная афтиталиту.

Для ВТ-фазы зависимость параметра *c* и объема *V* - выпуклая, а для параметра *a* наблюдается U-образная зависимость с минимумом при 630°C. Промежуток существования ВТ-фазы был разделен на два участка: первый 470-630 °C и второй 640-800 °C. Для первого участка использовались данные по изученным структурам при 500 и 600 °C, в которых атомы K, Na и O частично разупорядоченны. Для второго была использована модель структуры при 800 °C, в которых атомы K, Na и O полностью разупорядочены.

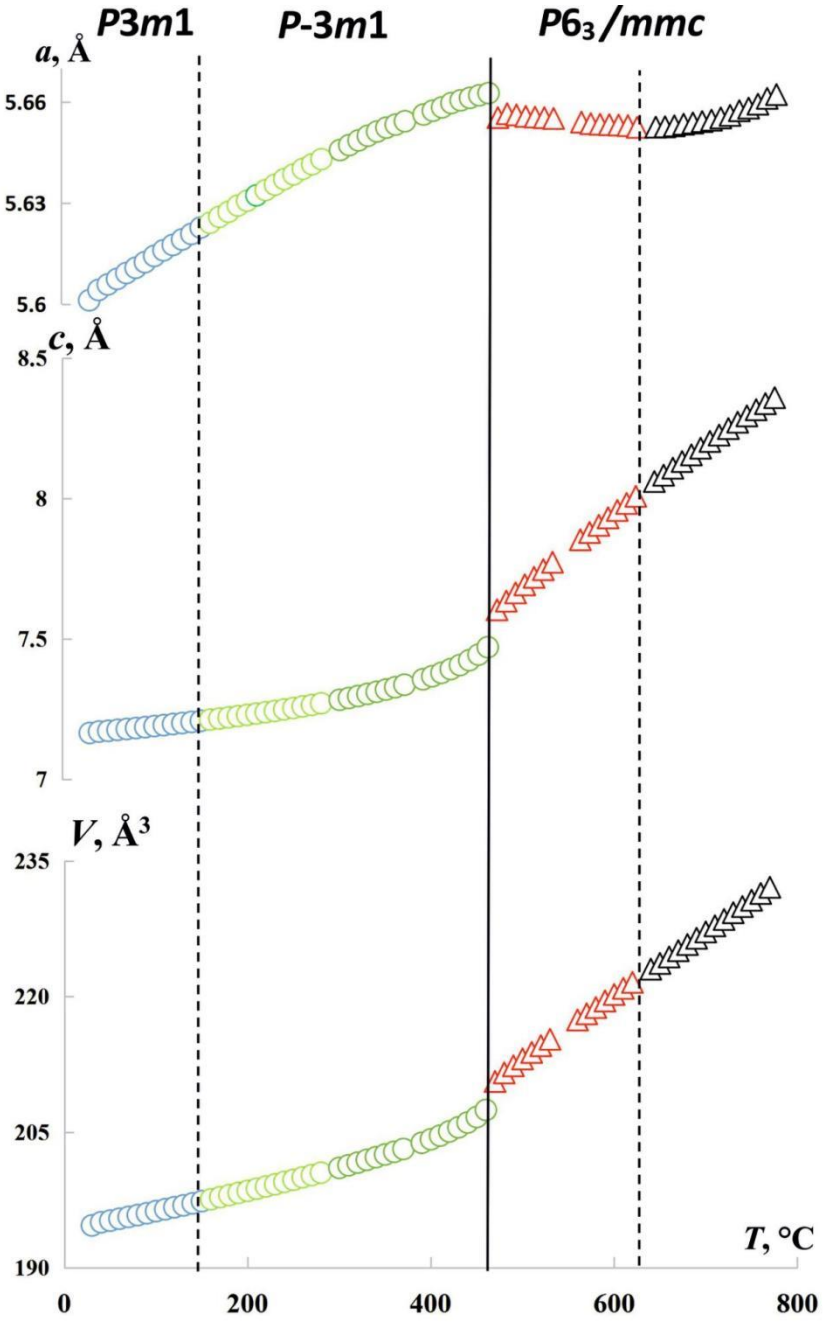

Рисунок 25. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки от температуры для образца беломаринаита. Вертикальной линией показаны границы фазовых переходов.

Параметры и объем всех фаз беломаринаита аппроксимировали полиномами 2-ой степени (таблица 28).

Таблица 28. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций беломаринаита.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
30-150 °C, НТ полиморф беломаринаита, пр.гр. $P\bar{3}m1$		
$5.598 + 0.180 \times 10^{-3} \times t - 0.063 \times 10^{-6} \times t^2$	$7.160 + 0.280 \times 10^{-3} \times t + 0.374 \times 10^{-6} \times t^2$	$194.346 + 20.147 \times 10^{-3} \times t + 6.535 \times 10^{-6} \times t^2$
160-470 °C, промежуточный полиморф беломаринаита, пр.гр. $P\text{-}\bar{3}m1$		
$5.590 + 0.240 \times 10^{-3} \times t - 0.183 \times 10^{-6} \times t^2$	$7.236 - 0.407 \times 10^{-3} \times t + 1.883 \times 10^{-6} \times t^2$	$195.888 + 5.447 \times 10^{-3} \times t + 39.715 \times 10^{-6} \times t^2$
480-630 °C, ВТ полиморф беломаринаита при 500 и 600 °C, пр. гр. $P6_3/mmc$*		
$5.659 + 0.008 \times 10^{-3} \times t - 0.031 \times 10^{-6} \times t^2$	$6.005 + 3.962 \times 10^{-3} \times t - 1.181 \times 10^{-6} \times t^2$	$166.440 + 111.121 \times 10^{-3} \times t - 35.791 \times 10^{-6} \times t^2$
640-800 °C для ВТ полиморфа беломаринаита при 800 °C с пр.гр. $P6_3/mmc$**		
$5.882 - 0.719 \times 10^{-3} \times t + 0.562 \times 10^{-6} \times t^2$	$6.016 + 3.925 \times 10^{-3} \times t - 1.146 \times 10^{-6} \times t^2$	$185.741 + 48.573 \times 10^{-3} \times t + 15.110 \times 10^{-6} \times t^2$

*Частично разупорядоченных структур при 500 и 600 °C (таблицы 18, 19),
**Разупорядоченной структуры при 500 и 600 °C (таблица 25).

У всех фаз параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются с ростом температуры. Резко анизотропный характер термического расширения промежуточной фазы беломаринаита обусловлен стремлением величины параметров ее ячейки достигнуть величины параметров гексагональной фазы. Однако завершается полиморфный переход, не достигнув равенства параметров и объема ($a_{НТ}$ = 5.6568(8) Å ≠ $a_{ВТ}$ = 5.666(2) Å, $c_{НТ}$ = 7.492(1) Å ≠ $c_{ВТ}$ 7.597(1) Å и $V_{НТ}$ = 208.3(3) Å^3 ≠ $V_{ВТ}$ = 210.54(6) Å^3) для середины двухфазной области T =(470 ± 5°C). То есть параметры совершают скачки, следовательно, это переход первого термодинамического рода со скачком объема (ΔV = 2.2 Å^3). Направленность полиморфного тригонально-гексагонального превращения согласуется с известной тенденцией повышения симметрии вещества с ростом температуры. Уникальность этого полиморфного превращения состоит, прежде всего, в том, что оно доходит до своего фактически полного завершения, однако небольшой скачек объема все же есть.

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 29 и на рисунке 26 приведены коэффициенты термического расширения при выбранных температурах.

Таблица 29. Коэффициенты термического расширения беломаринаита.

Фаза	**T, °C**	α_a ($\times 10^6$ °C^{-1})	α_c ($\times 10^6$ °C^{-1})	α_V ($\times 10^6$ °C^{-1})
*P*3*m*1	30	32(2)	42(1)	106(3)
	100	30(1)	49(2)	109(2)
	150	28(1)	55(2)	111(2)
P-3*m*1	200	29(1)	48(2)	91(1)
	300	23(2)	99(1)	145(1)
	400	17(1)	149(3)	183(3)
	470	12(2)	183(8)	207(5)
*P*6$_3$/*mmc*	470	-17(5)	370(2)	336(2)
	500	-14(2)	358(2)	330(2)
	600	-1(5)	320(3)	318(3)
	630	2(2)	310(3)	314(5)
	640	4(3)	306(2)	314(2)
	700	11(1)	286(1)	308(1)
	750	18(1)	270(1)	306(5)
	800	24(1)	254(2)	302(1)

Для НТ-полиморфа беломаринаита на порядок возрастает расширение вдоль оси *c* от 15 до 157×10^{-6} °C^{-1}, в то время как для ВТ полиморфа беломаринаита существенно уменьшается расширение вдоль оси *c* от 370 до 270×10^{-6} °C^{-1}. Объемный коэффициент термического расширения модификаций изменяется в интервалах их исследования для НТ-фазы от 80 до 200 (×10^{-6} °C^{-1}), для ВТ-фазы – от 350 до 300 (×10^{-6} °C^{-1}). Термическое расширение обеих модификаций резко анизотропно, при полиморфном переходе объемное расширение возрастает в два раза, в целом расширение ВТ-модификации приблизительно в 2 раза возрастает относительно расширения НТ-фазы.

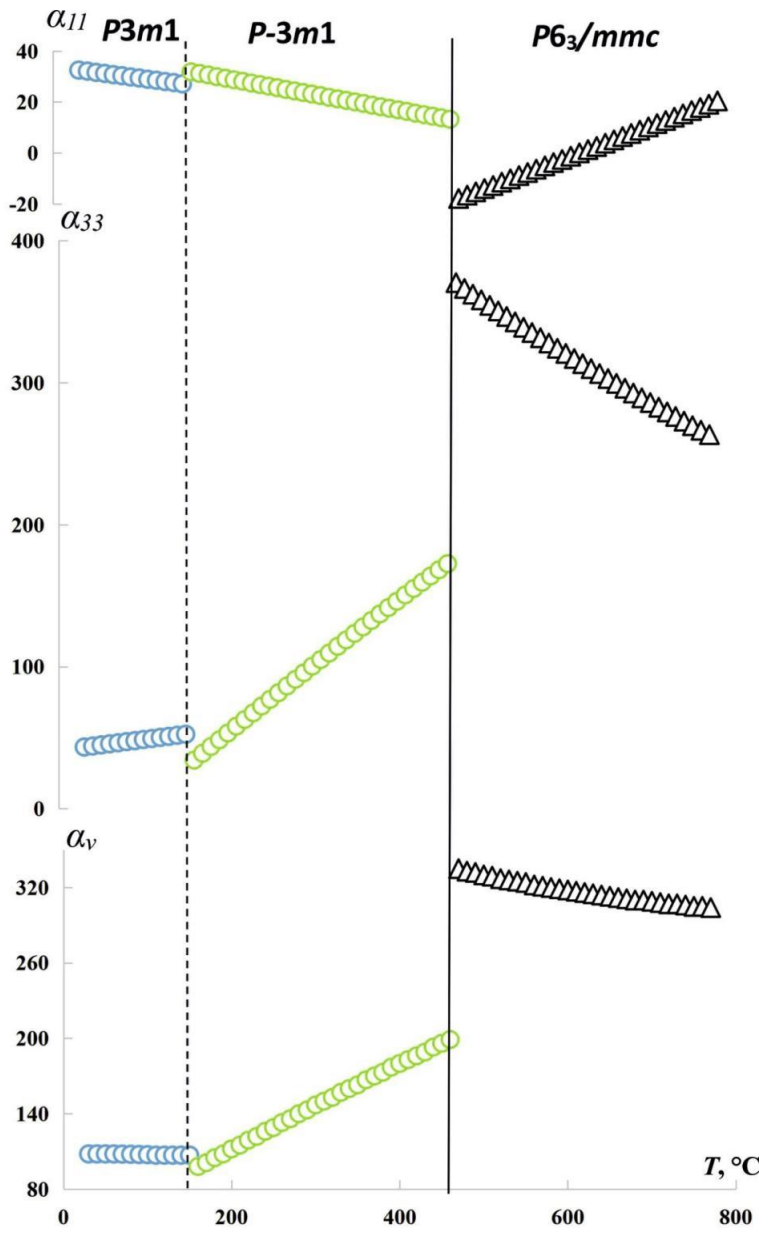

Рисунок 26. Графики коэффициентов тензора термического расширения беломаринаита.

Термическое расширение беломаринаита сходно с классическим термическим расширением слоистых соединений, что и объясняет максимальное термическое расширение беломаринаита вдоль оси *c*, т. е. перпендикулярно слоям псевдоплотнейшей гексагональной упаковки (рисунок 27).

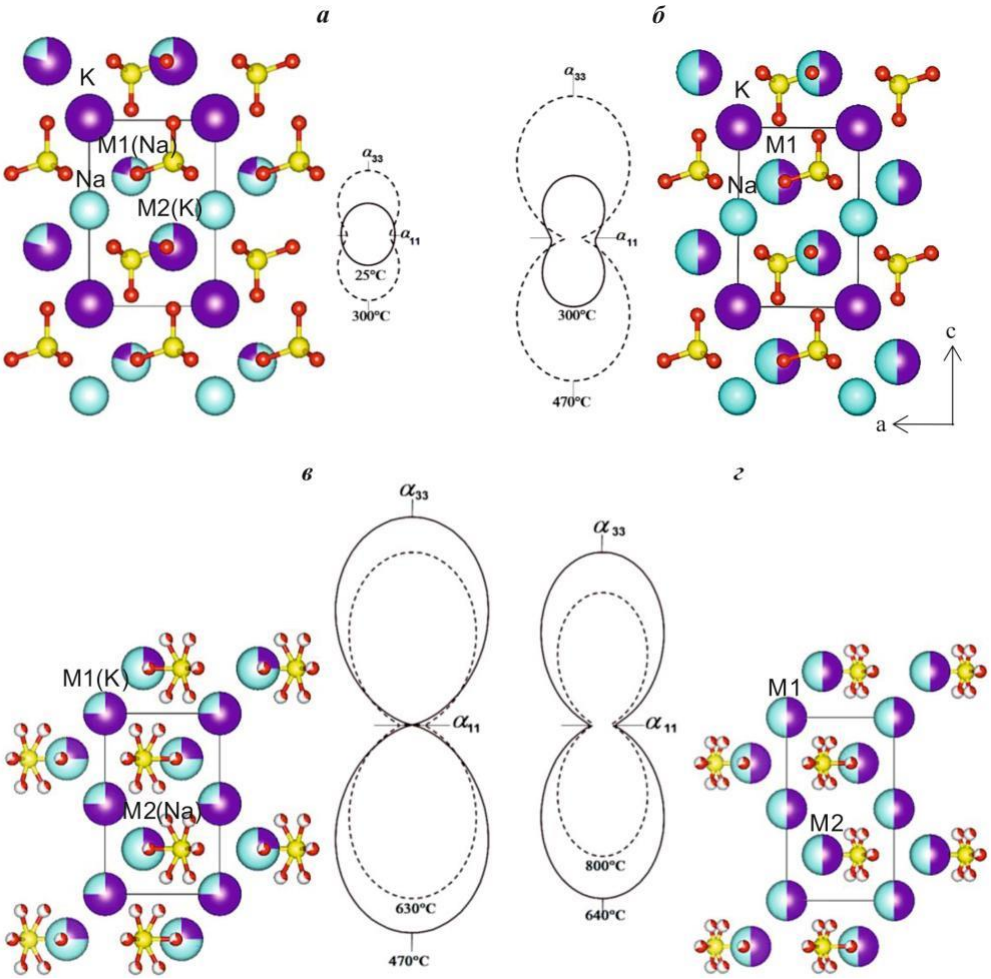

Рисунок 27. Сопоставление сечений тензора термического расширения беломаринаита: (а) *P*3*m*1-полиморфа при 20 °C, (б) *P*-3*m*1-полиморфа при 300 °C, (в) частично разупорядоченного *P*6$_3$/*mmc*-полиморфа при 600 °C и (г) разупорядоченного *P*6$_3$/*mmc*-полиморфа при 800 °C.

Глава 4. Синтез, термические фазовые превращения и термическое расширение синтетического аналога добровольскийта и продуктов его фазовых превращений

4.1. Синтез аналога нового минерала добровольскийита

Изначально была предпринята попытка синтеза природного аналога минерала петровита $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ твердофазным методом, однако в продуктах синтеза была получена фаза, изоструктурная добровольскийиту ($Na_4Ca(SO_4)_3$) и CuO. Соответственно эти продукты синтеза были изучены методом терморентгенографии. Позже было решено синтезировать гомогенный образец, который бы стехиометрически являлся аналогом природного минерала добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$. В качестве метода синтеза использован метод кристаллизация из расплава. Полученный образец, как и предыдущий, изучался методом терморентгенографии.

Синтез $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$

Приготовление шихты петровита $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$**,** *стехиометрии* $5Na_2SO_4/\ 1\ CaSO4/\ 1\ CuSO_4$. В качестве химических реактивов для синтеза по стехиометрии $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ использовали: Na_2SO_4 (осч), $CaSO_4$ (осч), $CuSO_4$ (хч). Перед взятием навески все реактивы выдерживали при температуре около 600 °C для просушки. Смесь реактивов растирали в агатовой ступке. Все синтезированные образцы хранились в эксикаторе, в качестве осушителя использовали $CaCl_2$. Химический состав образца (31.25 Na_2O / 6.25 CaO / 12.5 CuO / 50 SO_3 мол. %). Из шихты прессовали таблетки под давлением 70–80 кг/см², таблетки обжигали в керамических тиглях в интервале температур 600 °C в течение 60 ч.

По данным рентгенофазового анализа образец содержал незначительную примесь CuO порядка 2%, которая была оценена методом Ритвельда. Основной фазой оказалась фаза изоструктурная сульфату $Na_4Ca(SO_4)_3$ (минерал добровольскийит) и близкая ему по составу. По-видимому, атомы Cu, изоморфно замещают атомы Ca (кристаллические радиусы по Шеннону для R_{cryst} ($^{[6]}Cu^{2+}$) = 0.87 Å, R_{cryst} ($^{[6]}Ca^{2+}$) = 1.14 Å, R_{cryst} ($^{[6]}Na^{+}$) = 1.16 Å) (Shannon, 1976) (для среднего значения координационного числа 6). Соответственно можно предположить, что основное содержание Cu вошло в структуру $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$.

Синтез $Na_4Ca(SO_4)_3$

Приготовление шихты добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$**,** *стехиометрии* $4Na_2SO_4/\ 1CaSO_4$. Для получения $Na_4Ca(SO_4)_3$ использовали стехиометрическую смесь реактивов Na_2SO_4 (осч) и

$CaSO_4$ (осч), которую готовили аналогично предыдущему синтезу. Перед взятием навески все реактивы выдерживали при температуре около 600 °С для просушки. Химический состав образца $Na_4Ca(SO_4)_3$ (33.33 Na_2O / 16.67 CaO / 50 SO_3 мол. %).

Смесь реактивов растирали в агатовой ступке, из шихты прессовали таблетки под давлением 70–80 кг/см², таблетки обжигали в керамических тиглях в интервале температур 600 °С в течение 40 ч., а затем плавили при 1000 °С. Полученный расплав выливали на металлическую плиту и получали искомое соединение – синтетический аналог добровольскийита.

4.2. Термические превращения и термическое расширение $Na_4Ca(SO_4)_3$

Гомогенный образец $Na_4Ca(SO_4)_3$ изучен при нагревании от комнатной температуры до 840 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры. Шаг по температуре варьировался. При нагревании до 280 °С образец остается гомогенным – существует только аналог минерала добровольскийита. В очень узком интервале температур (300±30) °С еще сохраняются пики НТ-фазы и начинают появляться пики ВТ-твердого раствора на основе Na_2SO_4 и фазы $Na_2Ca(SO_4)_2$, соответствующей минералу глауберит. Дифракционная картина ВТ-твердого раствора соответствует ВТ-фазам Na_2SO_4 и K_2SO_4, которые кристаллизуются в гексагональной сингонии с пр. гр. $P6_3/mmc$, при этом твердый раствор $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ обеднен натрием по сравнению с Na_2SO_4 в результате гетеровалентного замещения атомов натрия $2Na \rightarrow Ca + \square$, то есть происходит разложение добровольскийита по реакции:

$$Na_4Ca(SO_4)_3 \rightarrow Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4 + Na_2Ca(SO_4)_2$$

Выше 330 °С существуют твердый раствор $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$, обедненный кальцием по сравнению с добровольскийитом, и глауберит. При дальнейшем нагревании при 530 °С пики фазы $Na_2Ca(SO_4)_2$ исчезают и появляются пики ангидритоподобной фазы $CaSO_4$, твердый раствор обогащается натрием и обедняется кальцием. Выше 720 °С происходит гомогенизация этих фаз, и остаются только пики ВТ-фазы $Na_4Ca(SO_4)_3$ вплоть до 840 °С.

При охлаждении до 520 °С образец остается гомогенным – существует гексагональный твердый раствор ВТ-$Na_4Ca(SO_4)_3$. Однако при 500 °С фаза начинает распадаться с появлением $Na_2Ca(SO_4)_2$ и Na_2SO_4 (фаза II). При 400 °С появляются пики твердого раствора НТ-$Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$. При охлаждении $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ не становится гомогенным. Превращения, происходящие в образце $Na_4Ca(SO_4)_3$, отражены на рисунке 28.

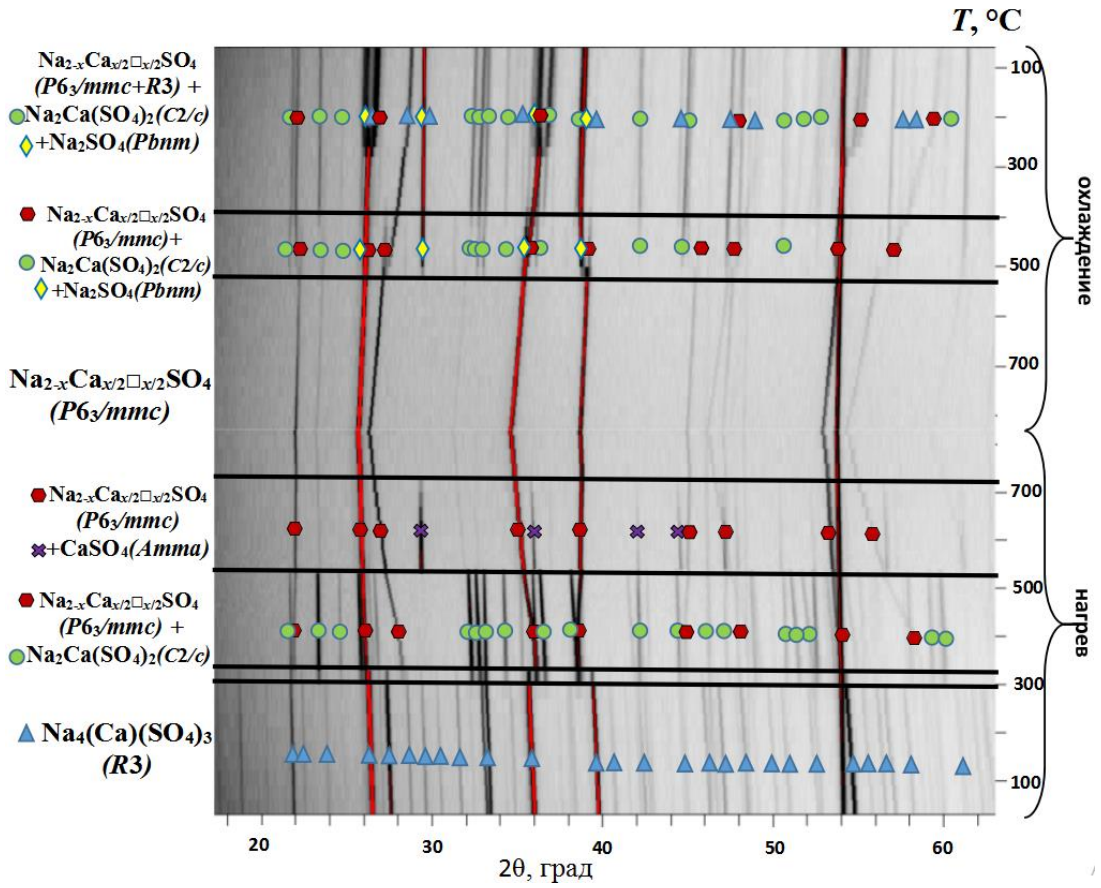

Рисунок 28. Термические фазовые превращения в $Na_4Ca(SO_4)_3$ при нагревании и охлаждении. Горизонтальными линиями обозначены температуры фазовых превращений в образце. Дифракционная картина 2D.

Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки НТ- и ВТ-фаз $Na_4Ca(SO_4)_3$, включая также твердые растворы с переменным химическим составом на основе гексагональной ВТ-фазы в гетерофазных областях при нагревании показаны на рисунке 29. Для сопоставления параметры сверхструктурной НТ-фазы (черные круги на рисунке) уменьшили в 3 раза, а объем в 27. В нижней части рисунка 29 показано изменение количественного фазового состава (масс.%) образца по данным метода Ритвельда при различных температурах.

Изменение количественного фазового состава коррелирует с изменением параметров и объёма решетки твердых растворов с переменным химическим составом на основе гексагональной ВТ-фазы в двухфазных областях. При 300 °С, когда образец начинает распадаться – сверхструктура исчезает, однако происходит разложение с образованием твердого раствора $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$, обедненного кальцием, и глауберита $Na_2Ca(SO_4)_2$, параметр. При 440 °С содержание глауберита начинает уменьшаться, содержание ВТ-полиморфа $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ увеличивается, при этом в нем возрастает содержание натрия.

Это сказывается на изменении параметров (параметр *a* начинает незначительно уменьшаться, а параметр *c* резко увеличивается). При 530 °C пики глауберита исчезают, и начинается выпадение ангидритоподобной фазы $CaSO_4$, что приводит к небольшому изгибу на температурной зависимости параметров. Выше 720 °C пики $CaSO_4$ исчезают, структура $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ начинает обогащаться кальцием. В интервале 730-840 °C мы получили предположительно ВТ полиморф добровольскийита на основе ВТ-гексагональной фазы Na_2SO_4.

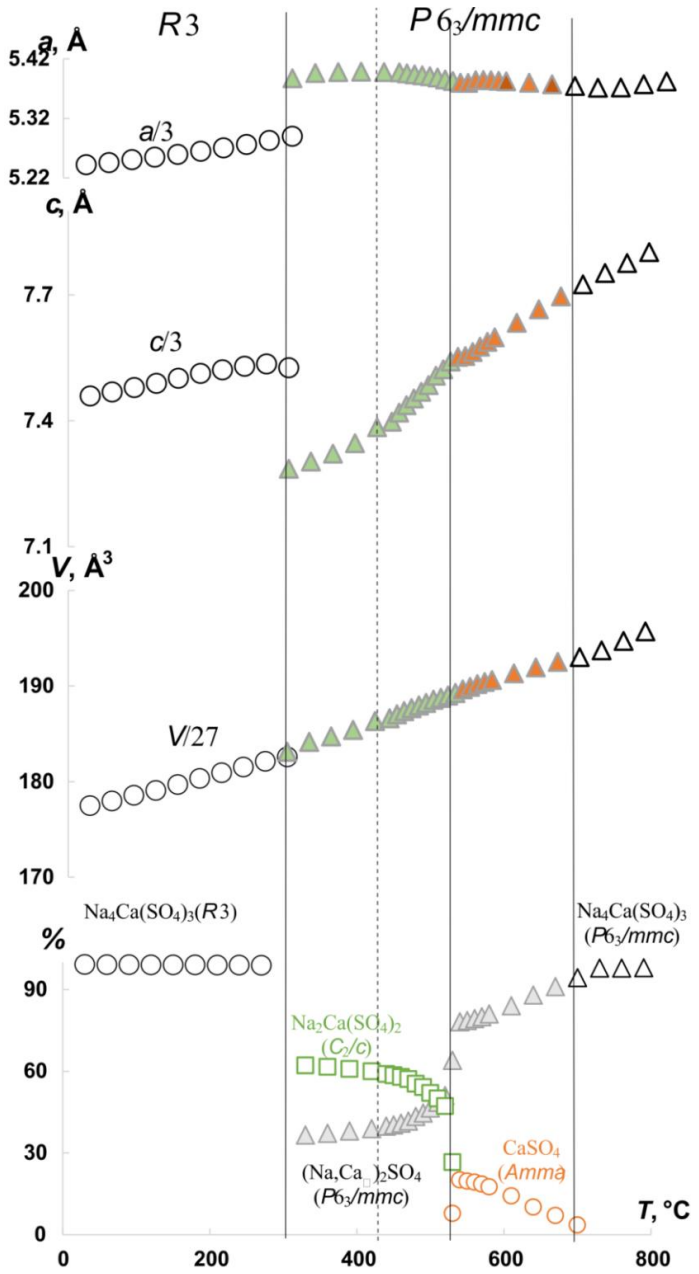

Рисунок 29. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ при нагревании и изменение масс.% состава образца с ростом температуры.

Параметры и объем $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ аппроксимировали полиномами второй степени, твердых растворов на основе BT-Na_2SO_4 в четырех интервалах с различным соотношением натрия и кальция преимущественно прямыми, поскольку было мало точек (таблица 30).

Таблица 30. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
*R*3, 30-270 °C		
$15.716+0.000329t+0.000000589t^2$	$22.335+0.001253t-0.000000867t^2$	$4777.584+0.467489t+0.000195688t^2$
$P6_3/mmc$, 300-420 °C		
$5.277+0.000052t$	$7.015+0.000871t$	$175.474+0.025923t$
$P6_3/mmc$, 430-520 °C		
$5.492-0.000215t$	$6.682+0.001649t$	$175.216+0.026597t$
$P6_3/mmc$, 530-720 °C		
$5.426-0.000078t$	$6.975+0.001073t$	$178.157+0.021422t$
$P6_3/mmc$, 730-840 °C		
$5.248+0.000168t$	$7.114+0.000871t$	$168.748+0.034183t$

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 31 приведены коэффициенты термического расширения при выбранных температурах.

Таблица 31. Коэффициенты тензора термического расширения, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, НТ и ВТ фаз $Na_4Ca(SO_4)_3$ и $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$, содержащихся в гетерогенных областях, при некоторых температурах.

Фаза	t, °C	α_a	α_c	α_V	
$Na_4Ca(SO_4)_3$ *R*3	30	26(1)	53(1)	105(2)	Гомогенная фаза
	100	30(1)	47(1)	107(1)	
	270	39(2)	32(2)	110(2)	
$Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ $P6_3/mmc$*	300-420	24(2)	95(1)	143(2)	Тв. р-р постоян. состава
	430-520	26(2)	100(1)	152(3)	Тв. р-р перемен. состава
	530-720	28(1)	105(1)	161(2)	Тв. р-р перемен. состава
$Na_4Ca(SO_4)_3$,	730-840	31(2)	112(1)	174(1)	Гомогенная фаза

**Двухфазные области:*

- *300-420 °C - ВТ тв.р-р.* $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4+Na_2Ca(SO_4)_2$, *количественный фазовый состав образца не меняется, химический состав тв. р-ра относительно постоянен*
- *430-520 °C - ВТ тв.р-р.* $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4+Na_2Ca(SO_4)_2$, *количественный фазовый состав образца изменяется, что химический состав тв. р-ра относительно постоянен*
- *530-720 °C - ВТ тв.р-р.* $Na_{2-x}Ca_x\square_xSO_4+CaSO_4$

4.3. Термические превращения и термическое расширение в $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$

Образец стехиометрии петровита, содержащий твердый раствор $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ и незначительную примесь CuO, был изучен при нагревании до 800 ℃ с последующим охлаждением до комнатной температуры. Шаг по температуре – 20 ℃. В образце $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ содержалась примесная фаза CuO, по данным Ритвельда при комнатной температуре не более 2 масс.%. С повышением температуры выше 440 °C фаза $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ начинает распадаться на гексагональный ВТ-твердый раствор $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, дифракционная картина которого по данным Ритвельда соответствует ВТ-фазам Na_2SO_4 и K_2SO_4 (пр. гр. $P6_3/mmc$), β ангидрит $CaSO_4$ (пр. гр. *Amma*) и CuO. При дальнейшем нагревании около 580 ℃ возрастают пики CuO (5.8%), пики фазы $CaSO_4$ уменьшаются по интенсивности и при 600 °C исчезают. При дальнейшем нагревании до 800°C сохраняются 2 фазы: ВТ-твердый раствор и CuO. Однако процентное содержание CuO увеличивается и при 800°C достигает почти 22%.

Таким образом, при нагревании фаза $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ сначала превращается в гексагональный ВТ-твердый раствор $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, обедненный кальцием, и начинает выпадать ангидрит $CaSO_4$ – безводный минерал кальция, затем увеличивается содержание оксида меди CuO и исчезают пики ангидрита $CaSO_4$, ангидрит снова входит в структуру, обогащая твердый раствор кальцием. Исходя из химического состава при 800 °C мы получаем предположительно ВТ-твердый раствор на основе ВТ-гексагональной фазы Na_2SO_4 приблизительного состава $(Na,Ca,Cu,\square)_2SO_4$, вакансии образуются при замещении атомов натрия $2Na \rightarrow (Ca,Cu) + \square$, содержание меди незначительно, поскольку примесь CuO составляет около 22%.

При охлаждении до 360 °C включительно продолжают сохраняться фазы ВТ-твердого раствора и CuO. Но уже при 340 °C начинается переход из ВТ-фазы в НТ-твердый раствор исходной фазы, а при 260 °C дополнительно появляются пики сульфата натрия (II фаза). Вплоть до комнатной температуры в образце содержатся ВТ и НТ-фазы твердых растворов, Na_2SO_4 (фаза II) и CuO т. е. при нагревании и последующем охлаждении образец $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ и CuO. Все превращения, происходящие в образце $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, отражены на рисунке 30.

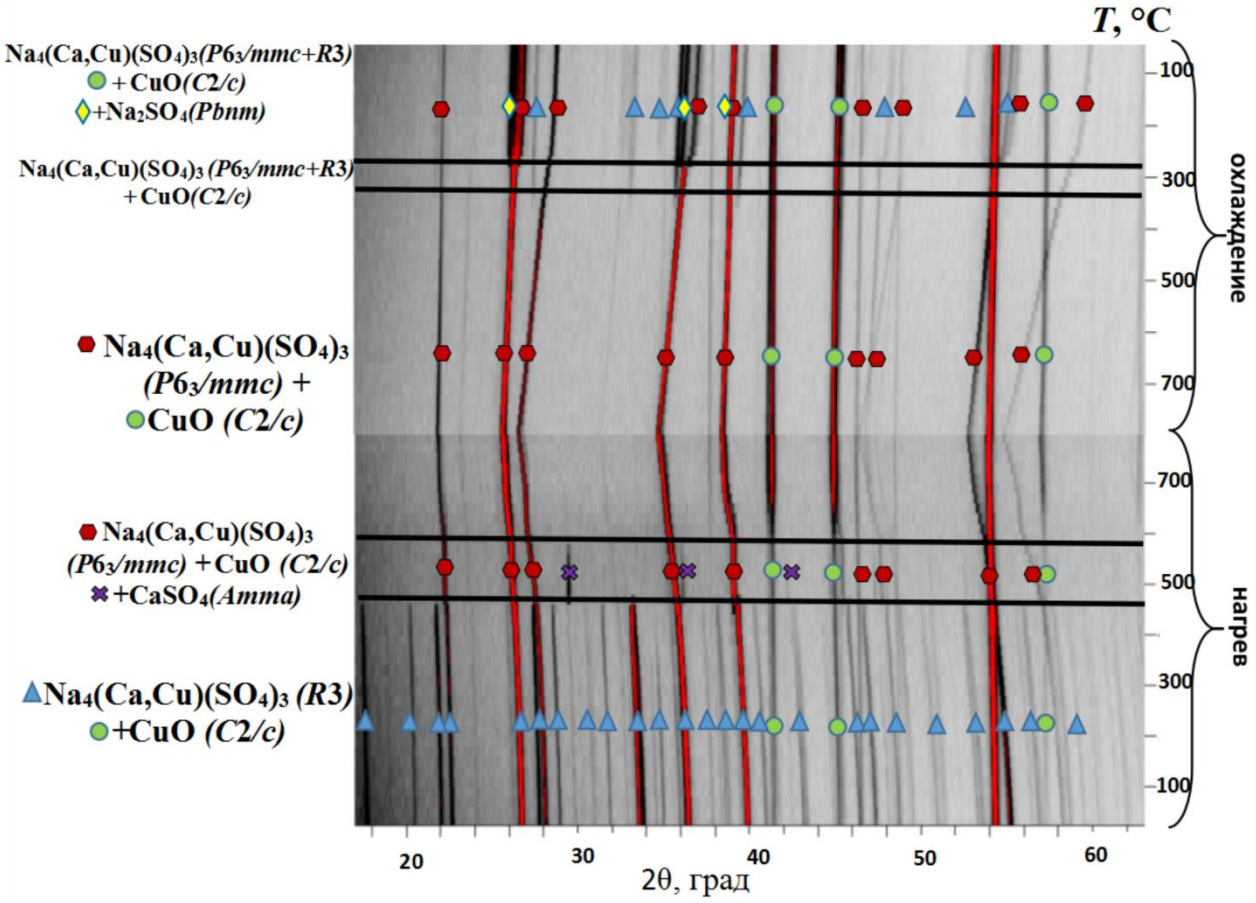

Рисунок 30. Термические фазовые превращения в $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ при нагревании и охлаждении. Горизонтальными линиями обозначены температуры фазовых превращений в образце. Дифракционная картина 2D.

Графики изменения параметров и объема элементарной ячейки НТ - и ВТ-фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ в функции от температуры при нагревании показаны на рисунке 31. Для сопоставления все параметры НТ-фазы уменьшили в 3 раза, а объем в 27. В нижней части рисунка представлено изменение количественного фазового состава в функции от температуры. По изменению количественного фазового состава и изменению параметров и объёма элементарной ячейки можно судить о происходящих в образце фазовых превращениях. При 440 °С, когда образец начинает распадаться на ВТ тв. р-р. на основе Na_2SO_4 и $CaSO_4$, происходит скачок параметров и объема элементарной ячейки – происходит переход первого рода. Выше 440 °С и до 600°С изменение параметра *a* практически линейно. В интервале 600–680 °С, когда исчезают пики ангидрита и увеличивается содержание CuO, параметр *a* начинает резко увеличиваться.

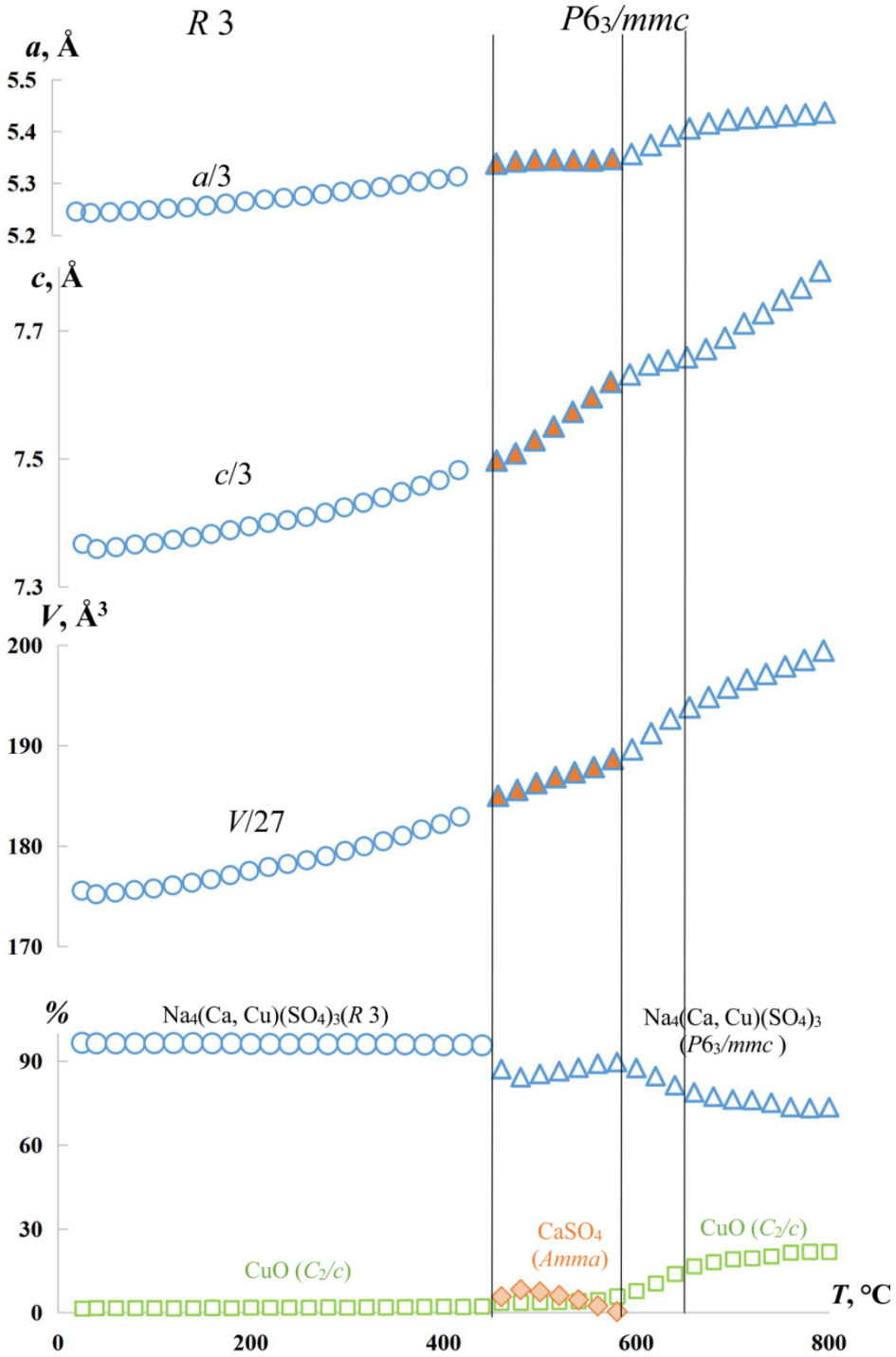

Рисунок 31. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ при нагревании и изменении процентного состава образца с ростом температуры.

Зависимости параметров и объема решетки фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ переменного состава на основе $Na_4Ca(SO_4)_3$ и ВТ Na_2SO_4 аппроксимировали полиномами 2-ой степени только в интервале 30-440 °C. В остальных интервалах для аппроксимации использовали прямые из-за небольшого количества точек (таблица 32).

Таблица 32. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
*R*3, 30-440 °C		
15.719+0.000227t+ 0.000000703t^2	22.080+0.000130t+ 0.000001717t^2	4725.589+ 0.1571t + 0.000822808t^2
Фаза *P*6$_3$/*mmc*, 450-580 °C		
5.316+0.000051t	7.009+0.001046t	171.468+0.029487t
*P*6$_3$/*mmc*, 600-680 °C		
4.922+0.000728t	7.335+0.000494t	151.371+0.064201t
*P*6$_3$/*mmc*, 700-800 °C		
5.311+0.000156t	7.000+0.0009868t	170.163+0.036534t

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 33 приведены коэффициенты термического расширения при выбранных температурах для фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$.

Таблица 33. Коэффициенты тензора термического расширения , $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, НТ и ВТ фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, содержащихся в гетерогенных областях, при некоторых температурах.

Пр.гр.	t, °C	α_a	α_c	α_V	Примечания
$Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ *R*3*	30	19(1)	13(1)	51(2)	Тв. р-р постоян. состава
	200	33(1)	37(1)	103(1)	
	440	51(1)	72(2)	174(1)	
$(Na,Ca,Cu,□)_2SO_4$ *P*6$_3$/*mmc***	450-580	10(4)	140(4)	160(4)	Тв. р-р перемен. состава
	600-680	136(3)	65(2)	337(6)	Тв. р-р перемен. состава
	700-800	29(2)	128(3)	186(4)	Тв. р-р постоян. состава

**Двухфазная область* $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$+CuO (2-3%)

***Двухфазные области:*

- *450-580 °C - ВТ тв.р-р.* $(Na,Ca,Cu,□)_2SO_4$+$CaSO_4$+CuO (2-5%)
- *600-680 °C - ВТ тв.р-р.* $(Na,Ca,Cu,□)_2SO_4$+CuO (5-20%)
- *700-800 °C - ВТ тв.р-р.* $(Na,Ca,Cu,□)_2SO_4$+CuO (20%)

4.4. Сопоставление термического расширение синтетических аналогов добровольскийита

Анализ фазового состава и термических превращений синтезированных образцов (пп. 4.2 и 4.3) показал, что при нагревании в обоих образцах сначала присутствует добровольскийит или твердый раствор на его основе в случае стехиометрии петровита. Добровольскийит является трехкратной сверхструктурой по всем трем осям решетки тригональных минералов афтиталита и беломаринаита. С повышением температуры сверхструктурные рефлексы исчезают, фаза в основном переходит в ВТ-твердые растворы $(Na,Ca,Cu,□)_2SO_4$ на основе ВТ Na_2SO_4 с изменяющимся содержанием (Ca,Cu) и вакансий □ в

результате гетеровалентных изоморфных замещений 2Na ↔ (Ca,Cu) + □ из-за образования примесных фаз. Показательно, что сульфаты $Na_2Ca(SO_4)_2$ и $CaSO_4$ присутствуют, а сульфат $CuSO_4$, по-видимому, сразу разлагается с образованием CuO и выделением летучих компонент SO_3. В (Вергасова и др., 2007) отмечалось, что CuO, как правило, обнаруживается в ассоциации с медными минералами как вторичный минерал. В работе (Филатов, 1990) приведен ряд минералов таких как: малахит ($Cu_2[CO_3](OH)_2$), меланоталлит (Cu_2OCl_2), пономаревит ($K_4Cu_4OCl_{10}$), куприт (Cu_2O), долерофанит (Cu_2OSO_4) и пийпит ($K_2Cu_2O(SO_4)_2$), которые с увеличением температуры начинают разлагаться на CuO.

На рисунке 32 представлены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры для двойных сульфатов – синтезированных образцов добровольскийита и образца со стехиометрией петровита, содержащем твердый раствор $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ на основе добровольскийита и CuO, а также продуктов разложения этих образцов – изучаемых ВТ двойных сульфатов на основе Na_2SO_4 и ВТ-фазы Na_2SO_4.

Сопоставление параметров НТ-синтетического аналога добровольскийита и твердого раствора $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (рисунок 32, слева), образующегося в случае синтеза петровита, показывает, что параметры *a* для этих образцов практически равны, в то время как значения параметра *c* фазы $Na_4Ca(SO_4)_3$ больше, чем $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, что очевидно обусловлено меньшим размером атома меди в октаэдрическом окружении по сравнению с атомом кальция. Радиусы Na, Ca и Cu по Шеннону составляют $R_{cr}([6]Na^{+})$ = 1.16 Å, $R_{cr}([6]Ca^{2+})$ = 1.14 Å, $R_{cr}([6]Cu^{2+})$ = 0.87 Å (Shannon, 1976). То есть структурно-чувствительным параметром к замещениям Ca ↔ Cu в добровольскийите является параметр *c*.

Справа на рисунке 32 изображены зависимости параметров высокотемпературных *P*6$_3$/*mmc*-фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (голубые треугольники), $Na_{2-x}Ca_{x/2}□_{x/2}SO_4$ (черные треугольники) и Na_2SO_4 (красные квадраты). Параметры *c* $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ и $Na_{2-x}Ca_{x/2}□_{x/2}SO_4$ практически равны, поскольку фактически все количество меди входит в CuO и химический состав указанных выше двух фаз практически одинаковый, в то время как параметр *c* ВТ-Na_2SO_4 меньше, что обусловлено большим размером атомов кальция по сравнению с атомами натрия.

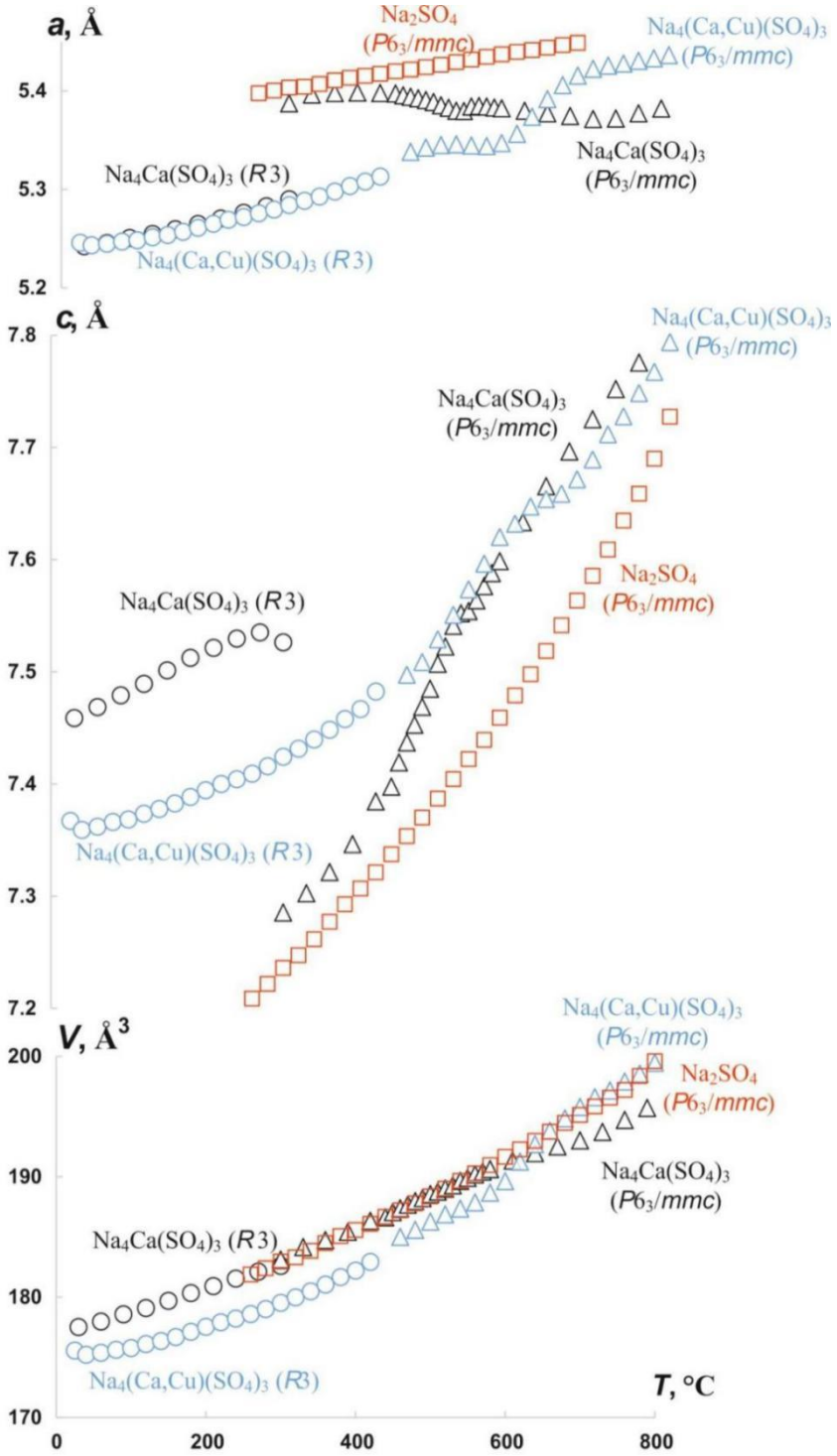

Рисунок 32. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки НТ фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (голубые круги), $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ (черные круги) и справа ВТ фаз $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (голубые треугольники), $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ (черные треугольники).

Параметр *a* для ВТ фазы $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$изначально немного больше чем для ВТ фазы $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, но при увеличении температуры параметры *a* обеих фаз начинают сближаться и при температуре 620 °C становятся равными. При дальнейшем повышении

температуры параметр *a* для ВТ фазы $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ продолжает уменьшается, а для ВТ фазы $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ увеличиваться.

В интервале 300-420 °С параметры *a* и *c* для ВТ фаз $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ и Na_2SO_4 становятся очень близкими друг к другу. Это объясняется тем, что во время нагревания $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ обедняется Ca (начала уходить фаза соответствующая минералу глауберите).

Параметры и объем НТ - и ВТ-модификаций $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ и $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ проявляют резко анизотропное термическое расширение (таблица 34), вплоть до сжатия в плоскости *ab* (параметр *a*) ВТ-модификации $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$. Сжатие обусловлено изменением химического состава ВТ-фазы – в ней меняется содержание кальция (см. п. 4.2).

Таблица 34. Главные значения тензора термического расширения, α ($\times 10^6$ °C^{-1}), НТ - и ВТ-фаз $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$/$(Na_4(Ca,Cu))(SO_4)_3$ и твердых растворов на основе ВТ-фазы при некоторых температурах.

Фаза	*t*, °C	α_a	α_c	α_V
*R*3	40	27(1)/20(1)	52(1)/14(1)	106(2)/54(1)
	100	30(1)/25(1)	47(1)/23(1)	107(1)/73(1)
	270	39(2)/38(1)	32(2)/48(2)	110(2)/124(1)
*P*6$_3$/*mmc*	700	30(1)/29(2)	108(1)/128(3)	168(2)/186(4)
	800	31(1)/28(2)	112(1)/127(3)	174(2)/183(4)

Из таблицы 34 видно, что термическое расширение фаз структурного типа добровольскийита $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ и $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$) в целом уменьшается при замещении Ca → Cu вследствие уменьшения радиуса атомов меди по сравнению с кальцием. Следует отметить, что в структуре добровольскийита параметр *a* является структурно нечувствительным к таким замещениям, в то время как параметр *c* – структурно-чувствителен к ним.

Сверхструктура $a_{добр}\approx 3a_{бел}$, $c_{добр}\approx 3c_{бел}$ добровольскийита по ВТ-беломаринаиту. В статье (Shablinskii et al., 2021) было упомянуто, что структура добровольскийита является сверхструктурой по отношению к афтиталитаподобным структурам. Изученная и описанная в главе 3 структура ВТ полиморфа беломаринаита дает основание полагать, что структура добровольскийита так же будет сверхструктурой по отношению к ней. Соотношение ячеек беломаринаита и добровольскийита связаны соотношением $a_{добр}\approx 3a_{бел}$, $c_{добр}\approx 3c_{бел}$. Параметры этих структур соотносятся также как и для НТ модификации. В таблице 35 приведены кристаллографические данные некоторых сходных минералов и химических соединений.

Таблица 35. Кристаллографические данные беломаринаита и сходных минералов и химических соединений.

Минерал	Формула	Пр. гр.	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	Ссылка
Афтиталит	$K_3Na(SO_4)_2$	*P*–3*m*1	5.68	7.30	204	Okada, Osaka, 1980
Беломаринаит	$KNa(SO_4)$	*P*3*m*1	5.60	7.17	195	Filatov et al., 2019
ВТ беломаринаит	$KNa(SO_4)$	$P6_3/mmc$, 600 °C	5.67	8.02	224	Эта работа
Натроафтиталит	$KNa_3(SO_4)_2$	*P*–3*m*1	5.60	7.15	194	Shchipalkina et al., 2020
Метатенардит	Na_2SO_4	$P6_3/mmc$	5.34	7.08	175	Pekov et al., 2016
	α–K_2SO_4 (800 °C)	$P6_3/mmc$	5.94	8.37	256	Miyake et al., 1980
Бубноваит	$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$	*P*31*c*	10.80	22.01	2225	Gorelova et al., 2016
Ханксит	$Na_{22}K(SO_4)_9(CO_3)_2Cl$	$P6_3/m$	10.49	21.24	2024	Kato, Saalfield, 1972
Добровольскийит	$Na_4Ca(SO_4)_3$	*R*3	15.72	22.01	4713	Shablinskii et al., 2021

Глава 5. Термическое поведение материалов системы Na_2SO_4–K_2SO_4

5.1. Методика синтеза двойных сульфатов систем Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4 и Li_2SO_4–K_2SO_4

Для получения двойных сульфатов системы Na_2SO_4–K_2SO_4 изначально была предпринята попытка его стандартного твердофазного синтеза в интервале температур 500–800 °C с выдержкой от 5 до 20 часов. Результатами синтеза не всегда являлись гомогенные фазы и трудно было выявить, когда начинается формирование и завершается гомогенизация фаз.

Поэтому вместо традиционного твердофазного синтеза двойных сульфатов для систем Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4 и Li_2SO_4–K_2SO_4 была приготовлена шихта механической смеси компонентов с различным соотношением и их рентгенографировали в терморентгеновской установке при нагревании до 800 °C, изучая процесс образования требуемых фаз вплоть до их гомогенизации, с последующим охлаждением с целью изучения термического поведения (Шорец и др. 2021; 2022). В главах 5 и 6 подробно описаны все стехиометрические соотношения для исследуемых образцов и условия съемки.

5.2. Термические фазовые превращения и термическое расширение полиморфов Na_2SO_4

В первой главе (обзор литературы) подробно описываются полиморфные превращения, происходящие в сульфате натрия Na_2SO_4 с температурой. Однако не для всех фаз ранее были определены коэффициенты термического расширения. В частности, для фазы *Cmcm*-Na_2SO_4, которая является метастабильной, расширение было не изучено. Ранее в (Филатов, 1990) были опубликованы результаты высокотемпературного исследования Na_2SO_4, в том числе КТР для пространственных групп *Fddd* и $P6_3/mmc$. В этой работе они также были уточнены для сравнения с другими КТР сульфатов системы Na_2SO_4–K_2SO_4, и их параметрами и объёмами. На рисунке 33 представлен терморентгенографический эксперимент для сульфата натрия Na_2SO_4. Реактив Na_2SO_4 (осч) нагревали от комнатной температуры до 700 °C, а после охлаждали до комнатной температуры. Шаг по температуре при нагревании составлял 20 °C, при охлаждении 25 °C.

При комнатной температуре образец соответствовал ромбической V фазе Na_2SO_4, пр. гр. *Fddd*. По данным из (Филатов, 1990; Tanaka, 1991) переход из ромбической сингонии в гексагональную происходит при 237–240 °C. По данным нашего эксперимента на съёмке при

температуре 250 °С существуют 2 полиморфные модификации – сохраняются пики V фазы и начинают появляться пики ВТ-гексагональной I фазы, т. е. при этой температуре существуют две фазы, что свидетельствует о переходе первого рода. Выше 250 °С пики V фазы исчезают и до 700 °С сохраняется ВТ-модификация Na_2SO_4.

При охлаждении не удалось установить метастабильную II фазу, и I фаза ниже 250 °С перешла в III ромбическую фазу с пр. гр. *Cmcm*. Эти данные хорошо согласуется с данными (Bo Chen et al., 2014).

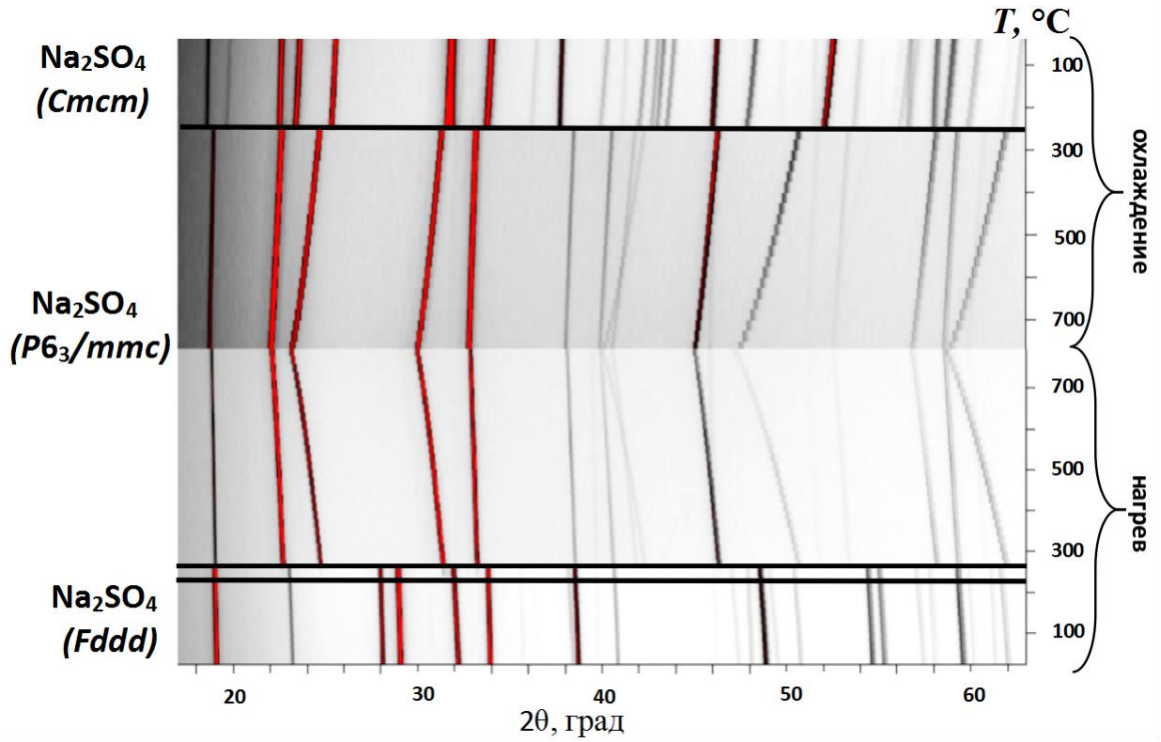

Рисунок 33. Термические фазовые превращения в Na_2SO_4. Линиями обозначены температуры фазовых переходов. Дифракционная картина 2D (Сапрыкина и др., 2018).

В этой работе впервые удалось исследовать термическое расширение метастабильной III фазы, на рисунке 34 приведено сравнение ее параметров и объема ячейки с другими полученными фазами Na_2SO_4. Для всех полученных фаз сульфата натрия параметры ячейки *a, b, c* и объем ячейки *V* в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени.

Параметры и объем всех полиморфов аппроксимировали полиномами 2-ой степени (таблица 36).

Таблица 36. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз Na_2SO_4.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
Fddd, 30-230 °C			
$5.853+0.000061t+0.000000052t^2$	$9.801+0.000368t+0.000000204t^2$	$12.287+0.000203t+0.000000195t^2$	$705.020+0.045531t+0.0000033712t^2$
*P*6$_3$/*mmc*, 260-800 °C			
$5.361+0.000131t-0.000000012t^2$	$5.361+0.000131t-0.000000012t^2$	$7.107+0.000235t+0.000000637t^2$	$176.995+0.013663t+0.000016521t^2$
Cmcm, 30-230°C			
$5.605+0.000091t-0.000000244t^2$	$8.935+0.000272t+0.000000524t^2$	$6.951+0.000186t+0.000000437t^2$	$348.462+0.025833t+0.000027231t^2$

Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения с использованием программного комплекса TTT (Бубнова и др., 2013) при некоторых температурах приведены в таблице 37.

Таблица 37. Коэффициенты тензора термического расширения, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, НТ и ВТ фаз Na_2SO_4 при некоторых температурах.

Фаза	t, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
Fddd	30	11(1)	39 (1)	18(1)	67(2)
	100	12 (1)	42(1)	20(1)	74(1)
	200	15(1)	47(1)	24(1)	86(2)
*P*6$_3$/*mmc*	300	22 (1)	22(1)	84(1)	129(1)
	500	22(1)	22(1)	117(1)	160(1)
	800	22(1)	22(1)	159(2)	198(2)
Cmcm	30	14(1)	34(1)	31(1)	78(2)
	100	7(2)	42(1)	39(1)	89(2)
	230	-4(2)	57(1)	55(2)	108(3)

На рисунке 34 представлены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры всех трех полученных полиморфов. На этом графике видно, что у всех фаз параметры и объем увеличиваются с ростом температуры. Однако у фазы III параметр *a* практически не изменяется и более того он проявляет незначительное отрицательное тепловое расширение (сжатие) в интервале температур 200–250 °C.

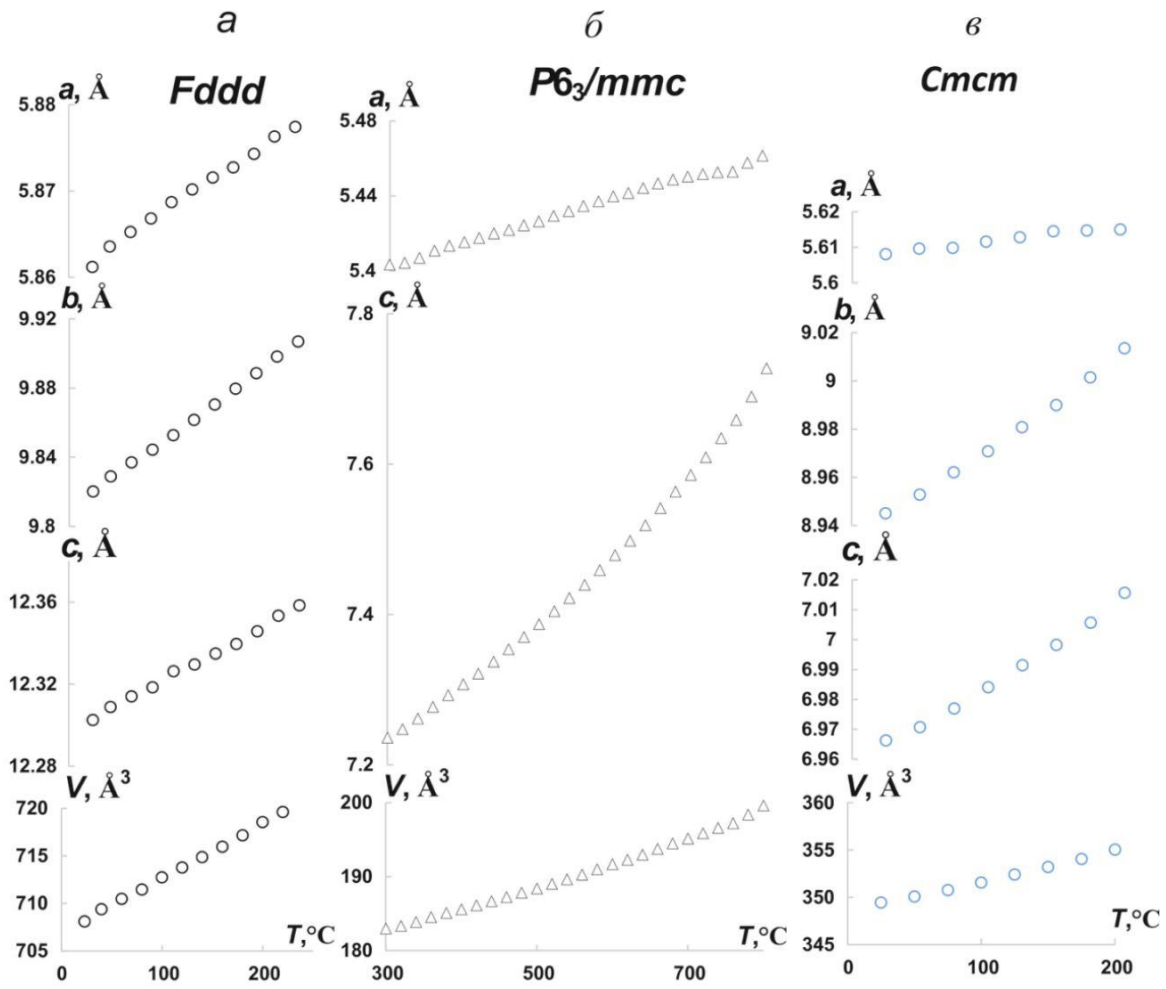

Рисунок 34. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки фаз Na_2SO_4 (а) *Fddd*, (б) *P*6$_3$/*mmc*, (в) *Cmcm.*

На рисунке 35 (а) изображена структура *Cmcm*-полиморфа в проекции *ab* и ее структурное соотношение с ВТ-полиморфом. В структуре имеются два независимых атома Na и изолированные группы SO_4. Пунктирной линией показано расстояние между двумя атомами Na, и оно составляет 9.04 Å, в структуре гексагональной модификации (*P*6$_3$/*mmc*) (рисунок 35 (б)) это расстояние составляет 9.42 Å.

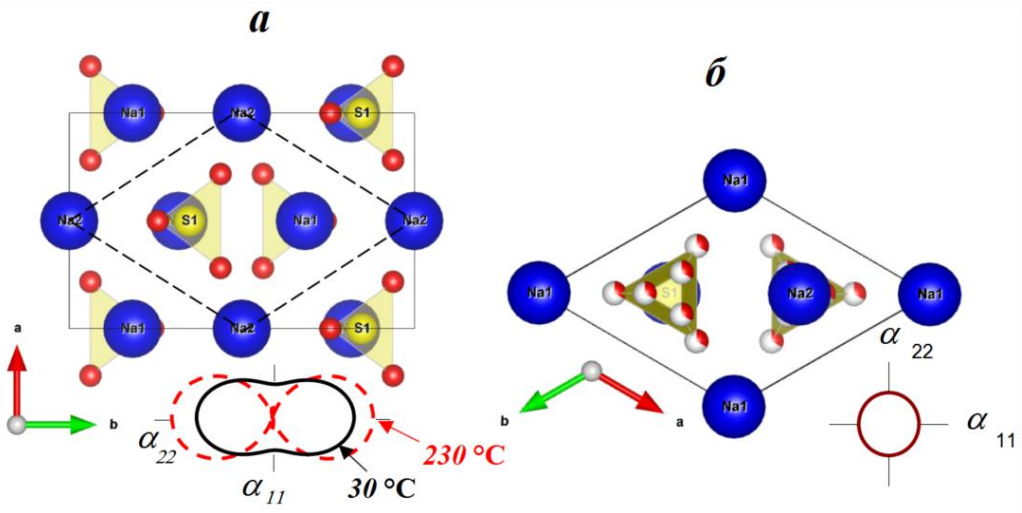

Рисунок 35. Структурная преемственность обратимого полиморфного перехода *Cmcm* ↔ *P*6$_3$/*mmc*. Кристаллические структуры фазы *Cmcm* в проекции *ab* (а), и *P*6$_3$/*mmc* в проекции *ab* (б) и их фигуры коэффициентов термического расширения (пунктирные линии – расстояния между атомами Na) (Сапрыкина и др. 2018).

Анизотропия термических деформаций во всех фазах сульфата натрия заключается в большем расширении вдоль оси *c*. Для ромбической модификации (*Fddd*) умеренная анизотропия согласуется с выдержанными по длине связями в октаэдре NaO_6. Расстояние Na–O = 2.32 (2 связи), 2.44 (2) и 2.48 (2) Å по данным (ICSD-81506), в то время как резкая анизотропия деформаций гексагональной фазы (*P*6$_3$/*mmc*), может свидетельствовать о ярко выраженном слоистом характере ее кристаллической структуры.

5.3. Термические фазовые превращения и термическое расширение полиморфов K_2SO_4

Сульфат калия (реактив K_2SO_4 (осч)) исследовали при нагревании от комнатной температуры до 940 °C, с шагом 20 °C. При охлаждении исследования не проводились, поскольку полиморфный переход в данном сульфате уже был неоднократно изучен, например в (Krishnan et al., 1979). В данной работе его исследование проводилось для сопоставления с другими исследуемыми сульфатами системы Na_2SO_4–K_2SO_4.

На рисунке 36 видно, что при комнатной температуре и до 580 °C образец кристаллизуется в ромбической сингонии с пр. гр. *Pmcn*. Как и при исследовании сульфата натрия была обнаружена незначительная область, при которой существуют пики сразу ВТ и НТ фаз (только при 600 °C), образец претерпевает известный фазовый переход в гексагональную сингонию (пр. гр. *P*6$_3$/*mmc*). Выше 600 °C до 940 °C K_2SO_4 существует в

форме ВТ-фазы. Данный фазовый переход очень часто используется для калибровки приборов, он происходит при 584 °С, но в нашем случае из-за большого шага по температуре мы его наблюдаем только при 600 °С.

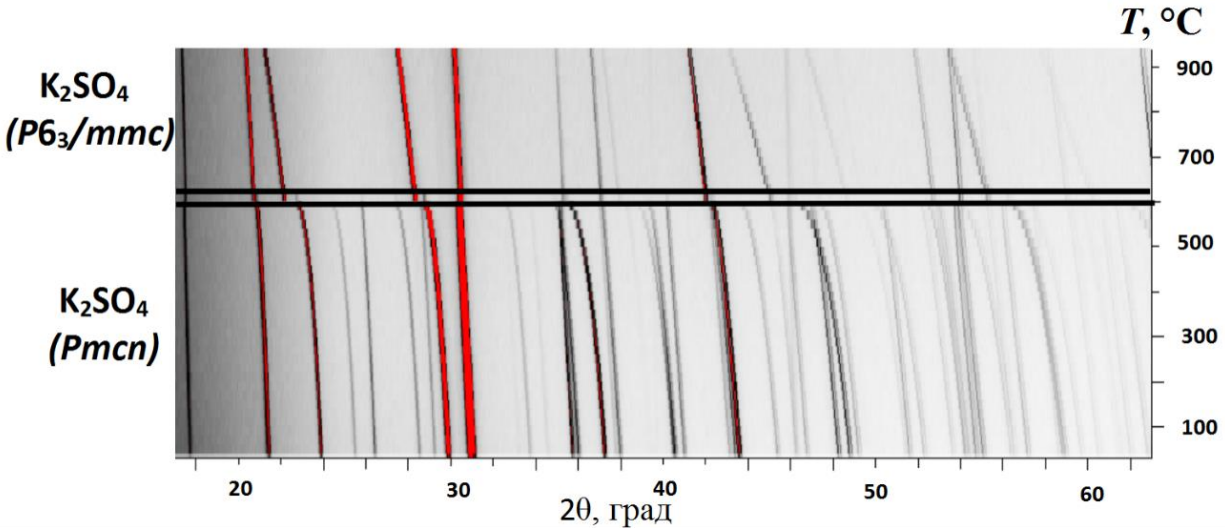

Рисунок 36. Термические фазовые превращения в K_2SO_4. Линией обозначена температура фазового перехода. Дифракционная картина 2D.

Для полученных фаз сульфата калия параметры ячейки *a, b, c* и объем ячейки *V* в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени (таблица 38).

Таблица 38. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз K_2SO_4.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
Pmcn, 30-580 °C			
$5.766+0.000209t+0.000000015t^2$	$10.065+0.000365t-0.000000072t^2$	$7.488+0.000035t+0.000000806t^2$	$434.67+0.032821t+0.000048551t^2$
$P6_3/mmc$, 600-940 °C			
$5.847+0.000015t+0.000000101t^2$	$5.847+0.000015t+0.000000101t^2$	$7.820+0.000030t+0.000000651t^2$	$232.477-0.001075t+0.000030512t^2$

Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения при некоторых температурах приведены в таблице 39.

В разделе 5.5 приведены зависимости параметров и объема элементарной ячейки для ВТ фазы K_2SO_4 в сравнении с другими сульфатами системы Na_2SO_4–K_2SO_4.

Таблица 39. Коэффициенты тензора термического расширения, α(×10^6 °C^{-1}), НТ и ВТ фаз K_2SO_4 при некоторых температурах.

Фаза	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
Pmcn	30	39(2)	37 (2)	6(1)	82(2)
	300	37 (1)	32(1)	73(2)	142(2)
	580	36(3)	25(3)	139(2)	200(3)
P6_3/*mmc*	600	24 (1)	24(1)	102(1)	150(3)
	800	29(1)	29(1)	129(1)	187(1)
	940	32(3)	32(3)	146(2)	210(2)

5.4. Термические фазовые превращения и термическое расширение двойных сульфатов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4

В системе Na_2SO_4–K_2SO_4 методом терморентгенографии изучено 7 промежуточных образцов, механической смеси сульфатов натрия и калия $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$: x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50, 0.60, 0.75, и 0.90.

Описание синтеза дано выше (раздел 5.1) и в статье (Шорец и др. 2021). Все образцы нагревали до 800 °C, а затем охлаждали до комнатной температуры. На рисунках 37-43 показаны зависимости от температуры дифракционных картин всех исследуемых образцов. Как можно видеть, при нагревании все образцы имеют подобную картину фазовых превращений, интенсивность пиков разных фаз меняется от образца к образцу из-за изменения исходного количественного состава смеси. Все фазовые превращения, происходящие в семи образцах можно описать следующим образом (разница по температуре $\pm$10 °C): при комнатной температуре и до 240 °C образцы были двухфазными – они содержали НТ-фазы сульфатов калия и натрия. В интервале 240-260 °C можно даже увидеть пики сразу трех фаз: низкотемпературных сульфатов калия и натрия и ВТ модификацию Na_2SO_4. И уже выше 260 °C происходит переход НТ-модификации Na_2SO_4 в высокотемпературную.

Даже начиная наблюдать со 150 ℃ для фазы калия и с 300 ℃ для фазы натрия наклон ветвей изменяется, отражая изменения состава фаз. Фаза на основе K_2SO_4 обогащается натрием: ее параметры уменьшается. Натриевая фаза обогащается калием: ее параметры увеличиваются. В интервале 550-680 °C происходит гомогенизация и образуется гомогенный гексагональный твердый раствор $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$.

В отличие от нагревания, где мы наблюдаем похожую картину для всех 7 образцов, при охлаждении картины различаются. На рисунках 37, 38, 42 и 43 можно видеть, что твердый раствор на основе сульфатов калия и натрия для образцов с x = 0.10, 0.25, 0.75 и 0.90

при охлаждении распадается, однако для образцов с x = 0.40, 0.50, 0.60 сохраняется однофазный. Ниже рассмотрим каждый образец подробнее.

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10. Перед исследованием методом терморенгенографии данный образец для дегидратации был нагрет до 300 °C на 2 часа. Вследствие этого при нагревании мы наблюдали сразу две полиморфные модификации Na_2SO_4 V и III. На рисунке 37 при охлаждении можно увидеть, что при достижении температуры 200 °C гомогенный твердый раствор начал распадаться на две фазы - Na_3KSO_4 (натроафтиталит) и II полиморф сульфата натрия с пр. гр. *Pbnm*. При 120 °C II полиморф Na_2SO_4 переходит в III с пр.гр. *Cmcm* и он сохраняется до комнатной температуры вместе с фазой Na_3KSO_4.

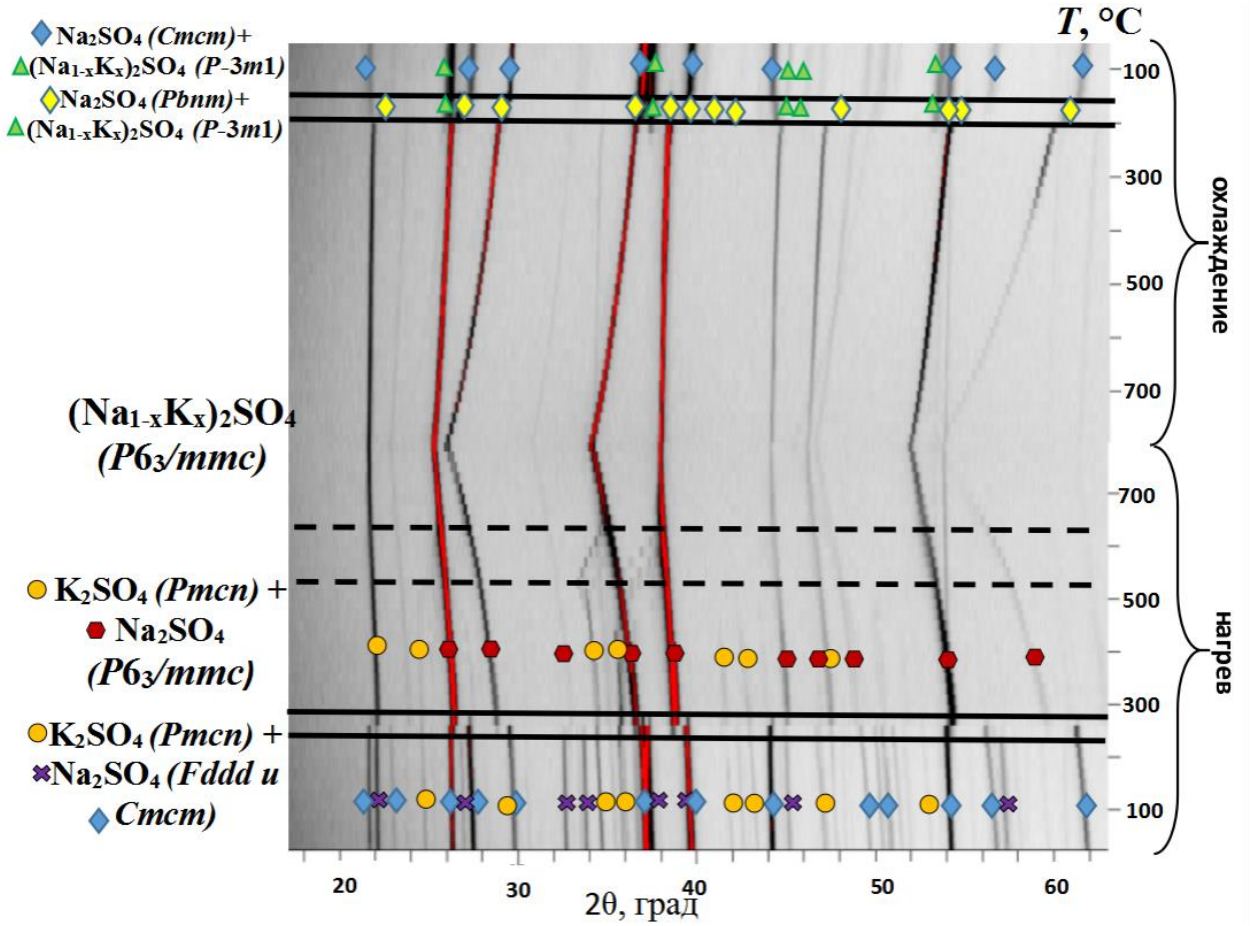

Рисунок 37. Термические фазовые превращения твердого раствора на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении со стехиометрией $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10. Линиями обозначены температуры фазовых переходов. Дифракционная картина 2D.

Параметры и объем фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10 аппроксимировали полиномами второй степени. В таблице 40 представлены уравнения аппроксимаций для некоторых фаз получившихся при охлаждении.

Таблица 40. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10 при охлаждении .

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$P\bar{3}m1$, 30-200 °C		
$5.561+0.000111t+0.000000589t^2$	$6.99-0.000525t+0.000005179t^2$	$187.466-0.006703t+0.000134816t^2$
$P6_3/mmc$, 220-800 °C		
$5.401+0.000220t-0.000000123t^2$	$7.130+0.000871t+0.000007744t^2$	$180.148+0.014838t+0.000025509t^2$

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения в программном комплексе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 41 приведены коэффициенты термического расширения для некоторых фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10 при выбранных температурах, получившихся при охлаждении.

Таблица 41. Коэффициенты тензора термического расширения, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, НТ и ВТ фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10 при некоторых температурах.

Фаза	t, °C	α_a	α_c	α_V
$P\bar{3}m1$*	40	21(2)	12(5)	54(5)
	100	18(1)	72(3)	108(2)
	200	10(2)	220(2)	240(5)
$P6_3/mmc$	250	34(1)	107(1)	175(2)
	600	13(1)	193(1)	219(1)
	800	9(2)	309(1)	327(2)

**Двухфазные области:*

- *30-120 °C - НТ тв.р-р.* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4+Na_2SO_4$ *(Cmcm)*
- *140-200 °C - НТ тв.р-р.* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4+Na_2SO_4$ *(Pbnm)*

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25. На рисунке 38 при охлаждении можно увидеть, что при достижении температуры 400 °C гомогенный твердый раствор начал распадаться с образованием фазы - Na_3KSO_4 (Натроафтиталит). При 200 °C высокотемпературная гексагональная модификация переходит во II полиморф сульфата натрия с пр. гр. *Pbnm*, который не был встречен при исследовании чистого сульфата Na_2SO_4 и этот полиморф сохраняется до комнатной температуры.

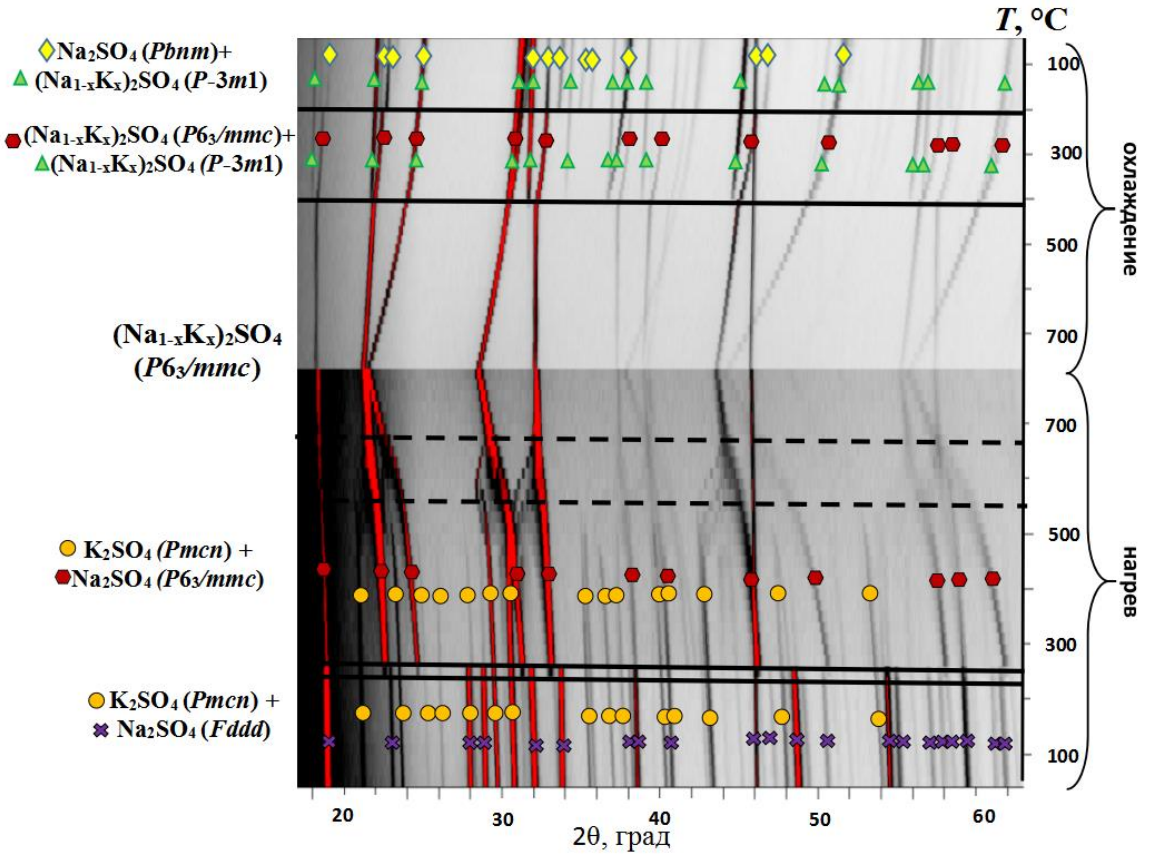

Рисунок 38. Термические фазовые превращения твердого раствор на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении со стехиометрией $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25. Линиями обозначены температуры фазовых переходов (Шорец и др. 2022). Дифракционная картина 2D.

Параметры и объем фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25 аппроксимировали полиномами второй степени. В таблице 42 представлены уравнения аппроксимаций для некоторых фаз получившихся при охлаждении.

Таблица 42. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз получившихся при охлаждении $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (*P*-3*m*1), 30-380 °C			
$5.574+0.000137t+0.000000003t^2$	$5.574+0.000137t+0.000000003t^2$	$7.053+0.000285t+0.000001105t^2$	$189.816+0.016835t+0.000031490t^2$
Na_2SO_4 (*Pbnm*), 30-180 °C			
$5.282+0.000009t+0.000001002t^2$	$9.454+0.000130t+0.000000141t^2$	$7.059+0.000432t+0.000000193t^2$	$352.580+0.027652t+0.000081036t^2$
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (*P*6$_3$/*mmc*), 400-800 °C			
$5.550+0.000007t+0.000000010t^2$	$5.550+0.000007t+0.00000010t^2$	$7.15-0.000169t+0.000001986t^2$	$190.916-0.004631t+0.000054516t^2$

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 43 приведены коэффициенты термического расширения для некоторых фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25 при выбранных температурах, получившихся при охлаждении.

Таблица 43. Коэффициенты тензора термического расширения, α($\times 10^6$ °C^{-1}), НТ и ВТ фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25 и метастабильной фазы Na_2SO_4 *(Pbnm)* при некоторых температурах.

Фаза	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
Na_2SO_4 *(Pbnm)**	40	17(4)	15(3)	63(3)	95(3)
	100	39(2)	17(1)	66(2)	122(2)
	180	69(2)	19(2)	70(2)	158(2)
P-3*m*1*	40	24(2)	24(2)	53(5)	101(2)
	100	25(2)	25(1)	71(3)	121(2)
	300	25(2)	25(2)	131(2)	181(2)
P6_3/*mmc*	400	3(1)	3(1)	197(1)	203(4)
	600	3(1)	3(1)	285(1)	291(1)
	800	4(1)	4(2)	356(1)	364(4)

**Двухфазная область:*

- *30-180 °C - НТ тв.р-р.* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$+Na_2SO_4 *(Pbnm)*

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40. Перед исследованием методом терморенгенографии данный образец для дегидратации был нагрет до 300 °C на 2 часа. Вследствие этого при нагревании мы наблюдали сразу две полиморфные модификации Na_2SO_4 V и III. На рисунке 39 можно наблюдать все термические фазовые превращения, которые происходили с образцом. При охлаждении этот образец не распадается, а при 460 °C полностью переходит в фазу $KNaSO_4$ (беломаринаит) сохраняя свою гомогенность вплоть до комнатной температуры.

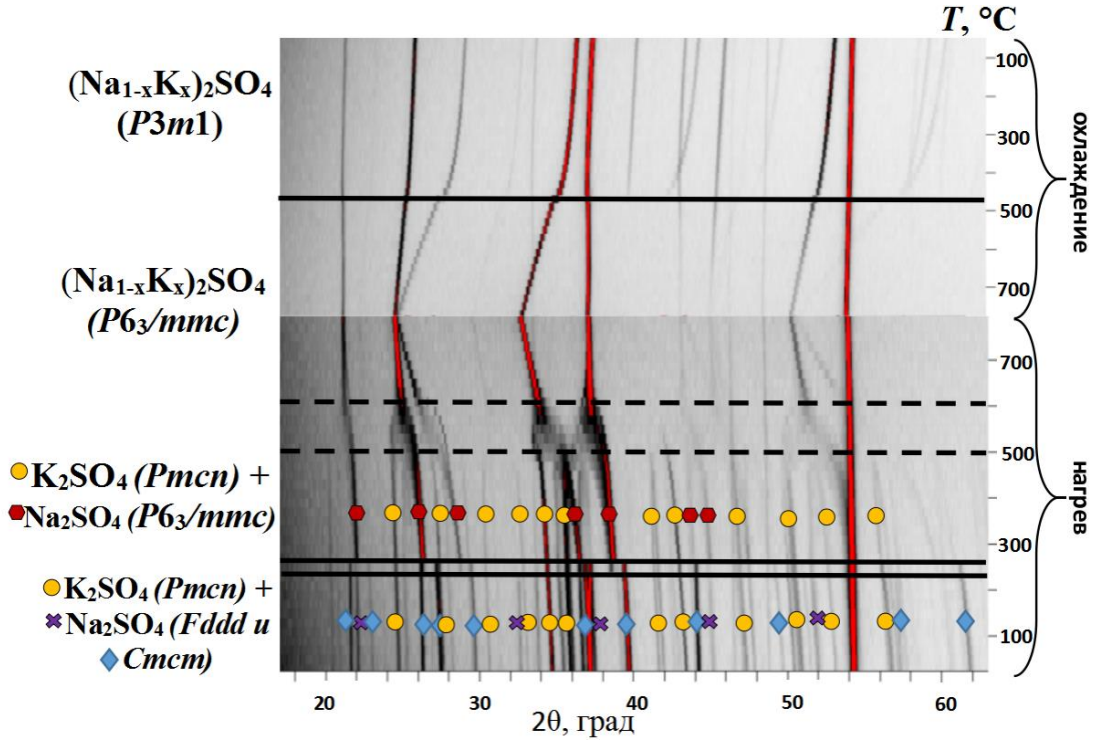

Рисунок 39. Термические фазовые превращения твердого раствор на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении со стехиометрией $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40. Линиями обозначены температуры фазовых переходов. Дифракционная картина 2D.

Параметры и объем фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40 аппроксимировали полиномами второй степени. В таблице 44 представлены уравнения аппроксимаций для некоторых фаз получившихся при охлаждении.

Таблица 44. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз при охлаждении $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40 .

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$P3m1$, 30-460 °C		
$5.569+0.000191t-0.000000110t^2$	$7.103+0.000214t+0.000000707t^2$	$190.858+0.018822t+0.000012399t^2$
$P6_3/mmc$, 480-800 °C		
$5.706-0.000299t+0.000000248t^2$	$6.217+0.003091t-0.000000399t^2$	$176.714+0.061554t+0.000008188t^2$

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 45 приведены коэффициенты термического расширения для некоторых фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40 при выбранных температурах, получившихся при охлаждении.

Таблица 45. Коэффициенты тензора термического расширения, α(×10^6 °C^{-1}), НТ и ВТ фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40 при некоторых температурах.

Фаза	t, °C	α_a	α_c	α_V
*P*3*m*1	40	33(2)	38(5)	104(2)
	100	30(2)	50(3)	110(2)
	400	5(2)	234(2)	244(2)
*P*6$_3$/*mmc*	500	-9(1)	351(1)	333(2)
	600	0(2)	329(1)	329(1)
	800	16(1)	294(1)	326(2)

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.50. На рисунке 40 можно наблюдать все термические фазовые превращения, которые происходили с образцом с соотношением 1:1. Подробнее они описаны в главе 3 т.к. образец с подобной стехиометрией полностью повторяет полученные данные для минерала беломаринаита. При охлаждении этот образец не распадается, как и предыдущий, а при 480 °C полностью переходит в фазу $KNaSO_4$ (беломаринаит) сохраняя свою гомогенность вплоть до комнатной температуры.

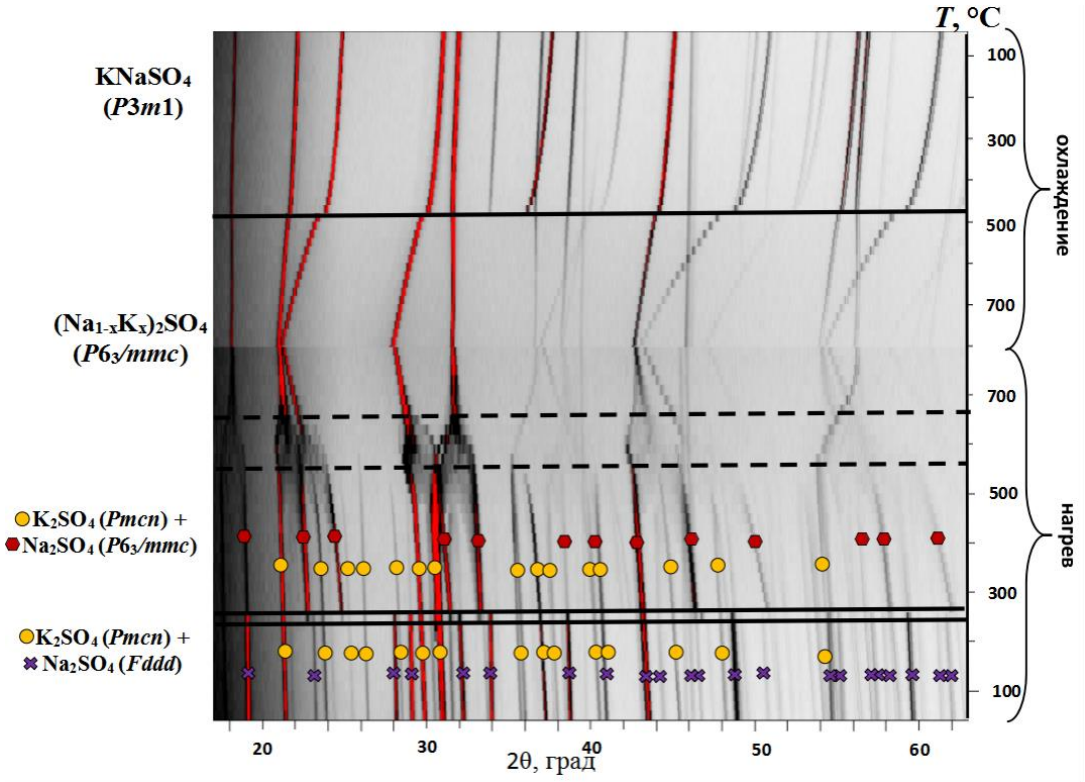

Рисунок 40. Термические фазовые превращения твердого раствор на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении со стехиометрией $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.50. Линиями обозначены температуры фазовых переходов (Шорец и др. 2021). Дифракционная картина 2D.

Параметры и объем фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.50$ аппроксимировали полиномами второй степени. В таблице 28 приведены коэффициенты термического расширения для фаз беломаринаита при выбранных температурах. Они полностью совпадают с коэффициентами термического расширения, полученными при исследовании синтетического аналога.

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.60$. Перед исследованием методом терморенгенографии данный образец для дегидратации был нагрет до 300 °C на 2 часа. При нагревании мы наблюдали сразу две полиморфные модификации Na_2SO_4 V и III (рисунок 41). Термические фазовые превращения, происходящие с этим образцом похожи на образцы со стехиометрией $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.50$ и $x = 0.40$. При охлаждении данный твердый раствор также не распадается, и при 480 °C и полностью переходит в фазу $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ ($P3m1$) и сохраняет свою гомогенность вплоть до комнатной температуры.

Параметры и объем фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.60$ тоже аппроксимировали полиномами второй степени. В таблице 46 представлены уравнения аппроксимаций для некоторых фаз получившихся при охлаждении.

Таблица 46. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз при охлаждении $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.60$.

$P3m1$, 30-460 °C		
$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$5.629+0.000183t-0.000000054t^2$	$7.230+0.000325t+0.000000230t^2$	$198.428+0.021879t+0.000003318t^2$
$P6_3/mmc$, 480-800 °C		
$5.756-0.000202t+0.000000212t^2$	$6.262+0.003492t-0.000000809t^2$	$180.942+0.076966t-0.000004702t^2$

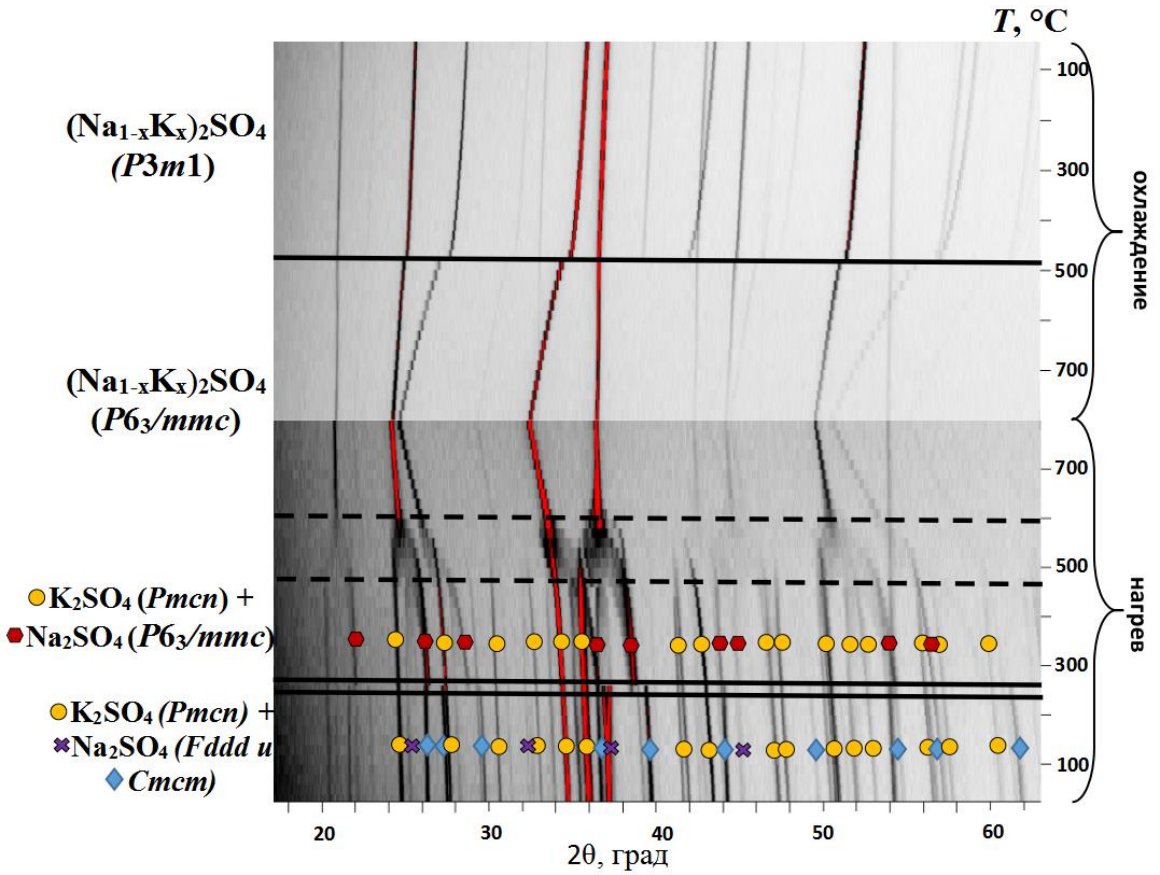

Рисунок 41. Термические фазовые превращения твердого раствор на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении со стехиометрией$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60. Линиями обозначены температуры фазовых переходов. Дифракционная картина 2D.

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 47 приведены коэффициенты термического расширения для некоторых фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60 при выбранных температурах, получившихся при охлаждении.

Таблица 47. Коэффициенты тензора термического расширения, α($\times 10^6$ °C^{-1}), НТ и ВТ фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60 при некоторых температурах.

Фаза	t, °C	α_a	α_c	α_V
*P*3*m*1	40	32(2)	47(1)	111(1)
	200	28(2)	57(3)	113(2)
	400	29(2)	123(2)	181(2)
*P*6$_3$/*mmc*	500	1(1)	328(1)	330(2)
	600	9(2)	298(1)	316(1)
	800	23(1)	244(1)	290(2)

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75. При охлаждении для этого образца гомогенная фаза не сохраняется. В интервале 460-440 °C ВТ твердый раствор начинает распадаться на 2 фазы - K_2SO_4 (пр.гр.

Pmcn) и K_3NaSO_4 (афтиталит) (рисунок 42). Ниже 440 °C ВТ модификация полностью исчезает, и до комнатной температуры сохраняются две фазы.

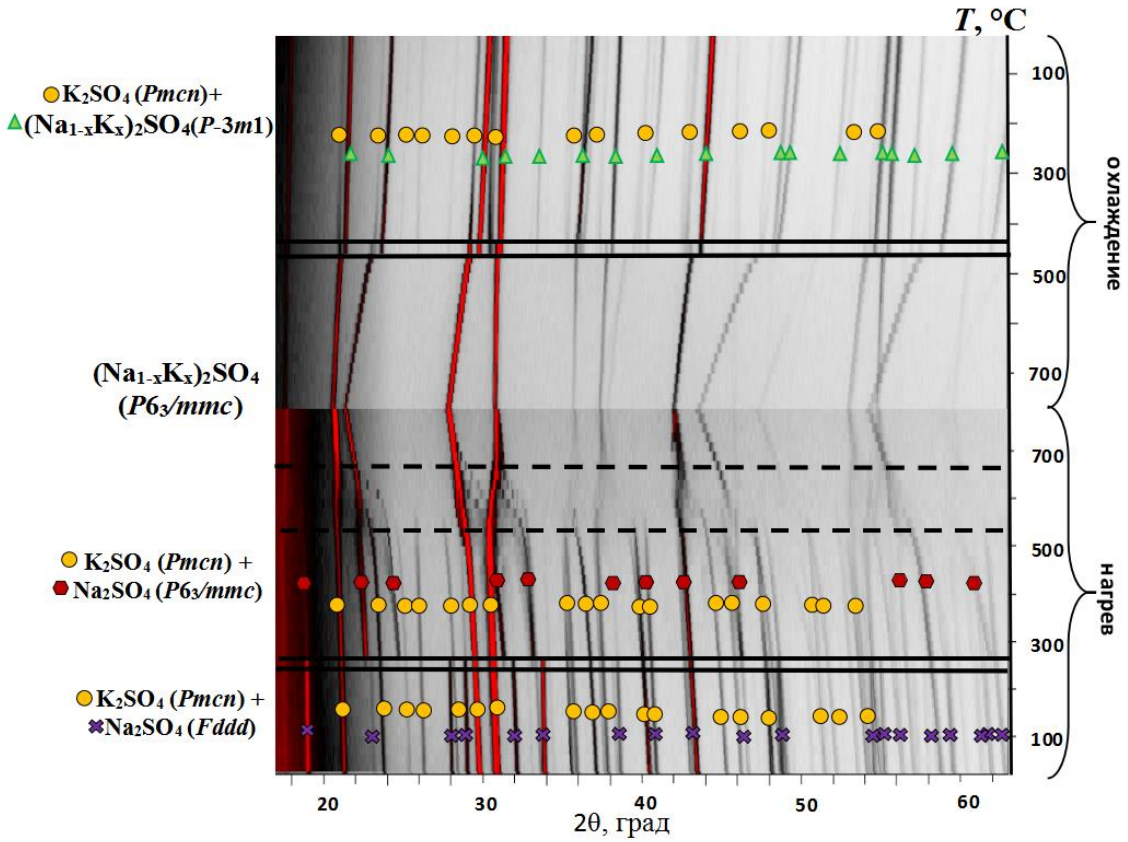

Рисунок 42. Термические фазовые превращения твердого раствор на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении со стехиометрией $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75. Линиями обозначены температуры фазовых переходов (Шорец и др. 2021). Дифракционная картина 2D.

Параметры и объем фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 аппроксимировали полиномами второй степени. В таблице 48 представлены уравнения аппроксимаций для некоторых фаз получившихся при охлаждении.

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 49 приведены коэффициенты термического расширения для некоторых фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 при выбранных температурах, получившихся при охлаждении.

Таблица 48. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций некоторых фаз получившихся при охлаждении $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 .

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (*P*-3*m*1), 30-440 °C			
$5.658+0.000203t-0.000000090t^2$	$5.658+0.000203t-0.000000090t^2$	$7.288+0.000304t+0.000000349t^2$	$202.080+0.022926t+0.000000432t^2$
K_2SO_4 (*Pmcn*), 30-440 °C			
$5.763+0.000320t-0.000000436t^2$	$9.372+0.004203t-0.000005541t^2$	$7.450+0.000285t+0.000000354t^2$	$430.688+0.067928t-0.000043628t^2$
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (*P*6$_3$/*mmc*), 460-800 °C			
$5.706+0.000146t-0.000000041t^2$	$5.706+0.000146t-0.000000041t^2$	$6.644-0.002626t-0.000000629t^2$	$187.145+0.085187t-0.000019444t^2$

Таблица 49. Коэффициенты тензора термического расширения, α(×10^6 °C^{-1}), НТ и ВТ фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 и фазы K_2SO_4 *(Pmcn)* при некоторых температурах.

Фаза	t, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
K_2SO_4 *(Pmcn)**	40	49(2)	42(2)	42(2)	133(2)
	200	25(2)	33(1)	56(2)	114(2)
	380	0(2)	0(2)	71(2)	71(4)
P-3*m*1*	40	35(2)	35(2)	45(5)	115(2)
	200	29(2)	29(1)	60(3)	118(2)
	400	23(2)	23(2)	78(2)	124(2)
*P*6$_3$/*mmc*	500	18(1)	18(1)	256(2)	292(4)
	600	16(1)	16(1)	234(1)	266(1)
	800	14(1)	14(2)	194(1)	222(4)

**Двухфазная область:*

- *30-440 °C - НТ тв.р-р.* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$+K_2SO_4 *(Pmcn)*

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90. Перед исследованием методом терморенгенографии данный образец для дегидратации был нагрет до 300 °C на 2 часа. Вследствие этого при нагревании мы наблюдали сразу две полиморфные модификации Na_2SO_4 V и III (рисунок 43). Данный образец при охлаждении также не сохраняет гомогенность, в интервале 520-440 °C ВТ твердый раствор начинает распадаться с образованием K_2SO_4 (пр. гр. *Pmcn*). А ниже 440 °C ВТ гексагональная модификация $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ переходит в НТ K_3NaSO_4 (пр. гр. *P*-3*m*1) и до комнатной температуры сохраняются две фазы.

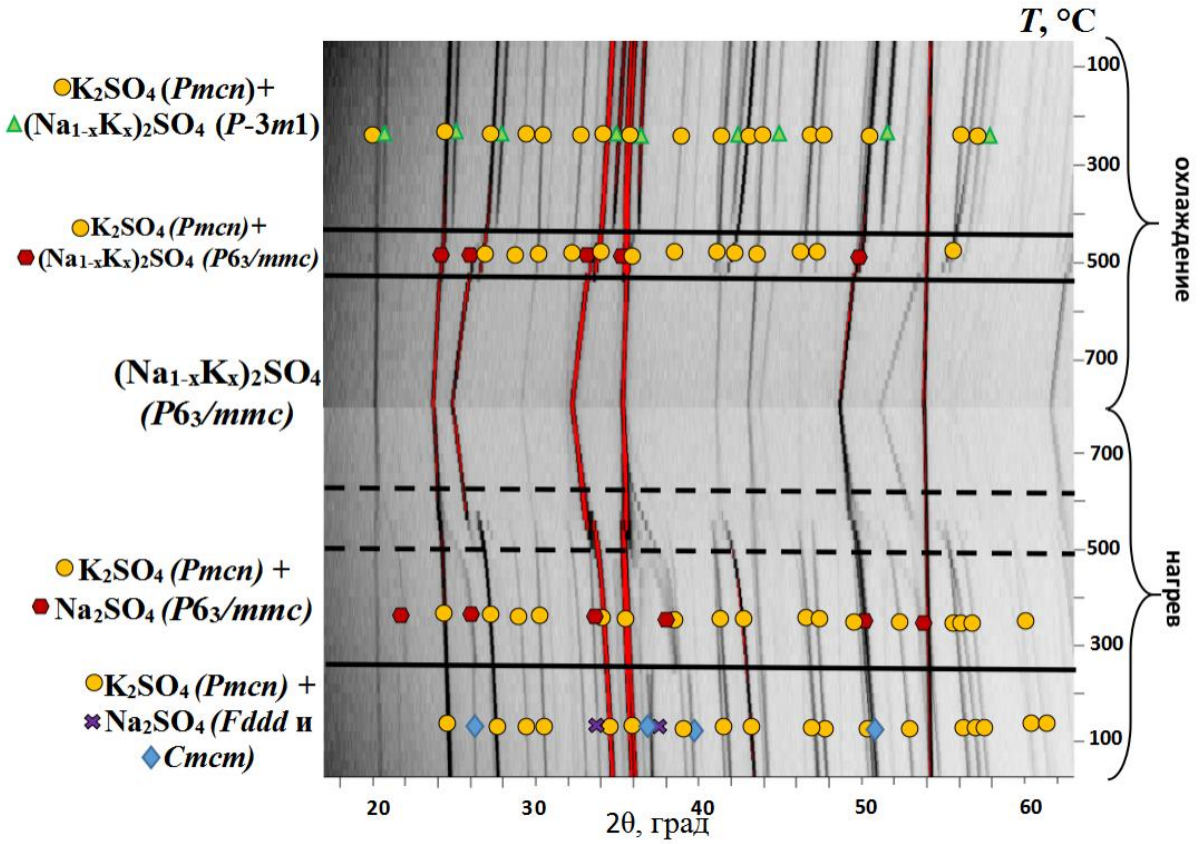

Рисунок 43. Термические фазовые превращения твердого раствор на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении со стехиометрией $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90. Линиями обозначены температуры фазовых переходов. Дифракционная картина 2D.

Параметры и объем фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90 аппроксимировали полиномами второй степени. В таблице 50 представлены уравнения аппроксимаций для некоторых фаз получившихся при охлаждении.

Таблица 50. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций некоторых фаз получившихся при охлаждении $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (P-3m1), 30-420 °C			
5.665+0.000221t-0.000000138t^2	5.665+0.000221t-0.000000138t^2	7.303+0.000359t+0.000000182t^2	203.131+ 0.024217t - 0.000003978t^2
K_2SO_4 ($Pmcn$), 30-520 °C			
5.754+0.000262t-0.000000140t^2	10.054+0.000427t-0.000000328t^2	7.454+0.000285t+0.000000331t^2	431.331+ 0.054791t - 0.000003887t^2
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ ($P6_3/mmc$), 440-800 °C			
5.788+0.000062t+0.000000074t^2	5.788+0.000062t+0.000000074t^2	7.359+0.001066t-0.000000146t^2	213.839+0.034095t+0.000012704t^2

С использованием коэффициентов аппроксимации вычисляли главные значения тензора расширения по программе RTT (Бубнова и др., 2018). В таблице 51 приведены коэффициенты термического расширения для некоторых фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90 при выбранных температурах, получившихся при охлаждении.

Таблица 51. Коэффициенты тензора термического расширения, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, НТ и ВТ фаз $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90 и фазы K_2SO_4 *(Pmcn)* при некоторых температурах.

Фаза	t, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
K_2SO_4 *(Pmcn)**	40	44(2)	40(2)	42(2)	126(2)
	200	35(2)	29(1)	55(2)	119(2)
	400	25(2)	16(2)	72(2)	113(4)
*P-3m*1*	40	37(2)	37(2)	51(5)	125(2)
	200	29(2)	29(1)	58(3)	116(2)
	400	19(2)	19(2)	67(2)	105(2)
*P*6$_3$*/mmc*	550	25(1)	25(1)	153(2)	203(4)
	700	28(1)	28(1)	155(1)	211(1)
	800	31(1)	31(2)	156(1)	218(4)

**Двухфазная область:*

- *30-440 °C - НТ тв.р-р.* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$+K_2SO_4 *(Pmcn)*

Для всех изучаемых двойных сульфатов были построены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры при нагревании. На рисунке 44 приведены зависимости параметров ячейки низкотемпературной ромбической фазы на основе K_2SO_4 (пр. гр. *Pmcn*) и гексагональных твердых растворов (пр. гр. *P*6$_3$*/mmc),* содержащихся в промежуточных составах от температуры. Для сопоставления параметров решетки ромбической и гексагональной фаз параметры гексагональной фазы вычисляли в ромбической установке, параметры ромбической фазы K_2SO_4 уменьшили в два раза.

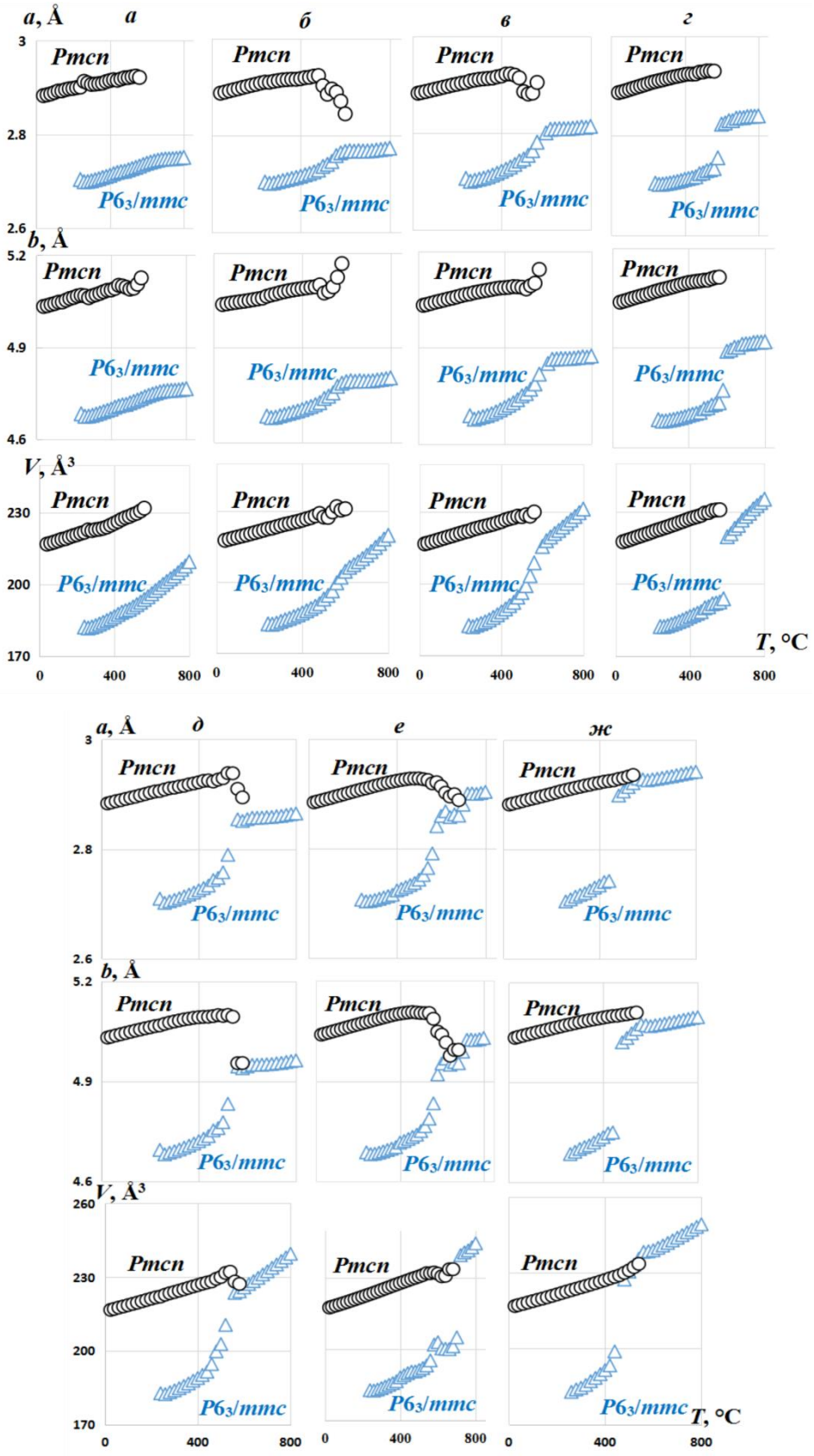

Рисунок 44. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки фаз *Pmcn* (круги) и *P*6$_3$/*mmc* (треугольники) при нагревании для $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$: (а) $x = 0.10$, (б) $x = 0.25$, (в) $x = 0.40$, (г) $x = 0.50$, (д) $x = 0.60$, (е) $x = 0.75$, и (ж) $x = 0.90$.

При нагревании во всех 7 образцах (рисунок 44) выше 240 ℃ ромбическая фаза Na_2SO_4 претерпевает фазовый переход в гексагональную сингонию и с повышением температуры параметры и объем ромбической (K_2SO_4) и гексагональной (Na_2SO_4) фаз незначительно сближаются, а при 580 (x = 0.10), 640 (x = 0.25), 560 (x = 0.40), 600 (x = 0.50), 600 (x = 0.60), 700 °C (x = 0.75) и 480 °C (x = 0.90) соответственно происходит скачком гомогенизация образцов – образуется гомогенный разупорядоченный гексагональный твердый раствор $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ ($P6_3/mmc$). При гомогенизации параметры и объем калиевой ромбической фазы K_2SO_4 незначительно уменьшаются с ростом температуры, поскольку в результате изоморфных замещений эта фаза обогащается натрием, натриевая фаза обогащается калием и ее параметры соответственно увеличиваются. Кристаллические радиусы по Шеннону для Na^+ = 1.16 Å, K^+ = 1.65 Å (Shannon, 1976) для среднего значения координационного числа 6 и 12 соответственно. Более мелкий атом натрия входит в позицию крупного атома калия, в то время как более крупному атому калия приходится расширять исходную позицию.

5.5 Сопоставление термического поведения сульфатов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4

При охлаждении от 800 °C в семи твердых растворах двойных сульфатов $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ высокотемпературные гексагональные твердые растворы с понижением температуры переходят в низкотемпературные частично упорядоченные тригональные фазы, при этом, по-видимому, со стороны Na_2SO_4, формируется фаза, близкая к натроафтиталиту $KNa_3(SO_4)_2$, в середине системы с x = 0.40, 0.5 и 0.6 образуется упорядоченное соединение $KNaSO_4$ (беломаринаит), при дальнейшем увеличении содержания калия – фаза, близкая к афтиталиту $K_3Na(SO_4)_2$.

На рисунке 45 приведены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки тригональных и на рисунке 46 гексагональных твердых растворов от температуры. Для образца с x = 0.25, содержащего выше 200 °C обе эти фазы, на графике параметра a и объема V обеих фаз видно, что сначала (при 200-260 °C) параметр a гексагональной фазы близок к параметру Na_2SO_4, в то время как параметр a тригонального твердого раствора сопоставим с параметром a натроафтиталита и соединением $KNaSO_4$, что свидетельствует о близости состава образовавшейся фазы к натрофтиталиту. С повышением температуры параметр a гексагональной фазы Na_2SO_4 резко возрастает в результате замещения ионов натрия калием и приближается к параметру натроафтиталита, не достигая его. Выше 380 ℃ исчезает тригональный натроафтиталит, параметры гексагонального твердого раствора резко увеличиваются – виден изгиб при 380–400 °C на рисунке 46. В двухфазном образце с x =

0.75, ромбическая фаза, близкая к K_2SO_4, существует при более высоких температурах вместе с афтиталитом до 440 °C, и при 460 °C образуется гексагональный разупорядоченный твердый раствор. Тригональная гомогенная фаза $KNaSO_4$ существует до 460 °C и выше скачкообразно переходит в разупорядоченный твердый раствор. В целом видно, что параметры и объем тригональной и гексагональной ячейки увеличиваются с ростом температуры, также значения параметров и объема ячейки возрастают по мере увеличения содержания калия.

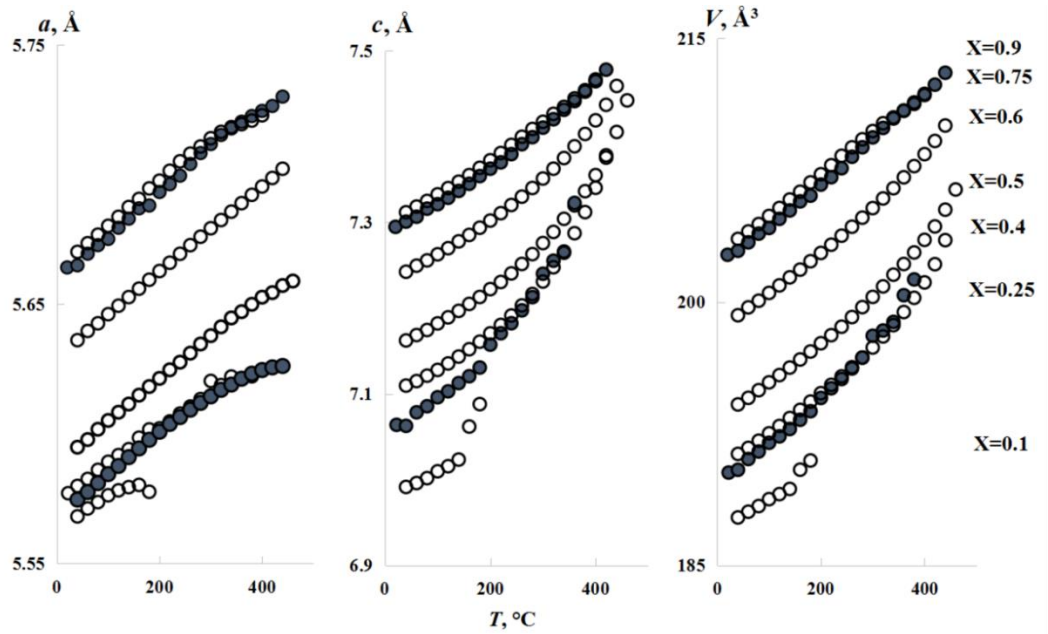

Рисунок 45. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки тригональных твердых растворов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4

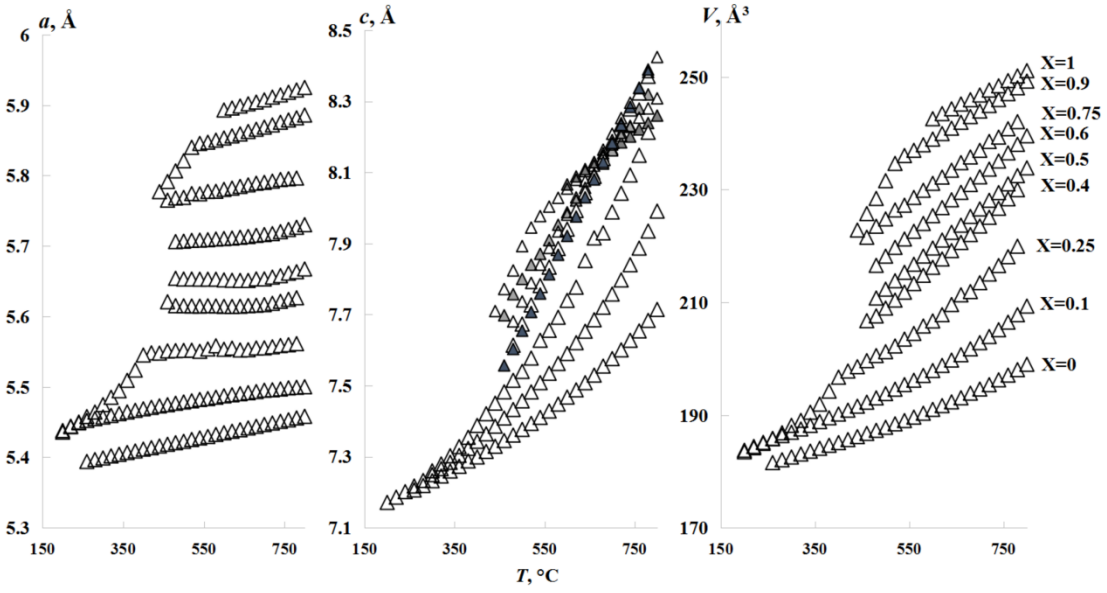

Рисунок 46. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки гексагональных твердых растворов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4

В таблице 52 представлены значения коэффициентов и степени анизотропии термического расширения большинства фаз, известных в системе Na_2SO_4–K_2SO_4: двух полиморфов Na_2SO_4; двух полиморфов K_2SO_4; семи тригональных (*P*-3*m*1/*P*3*m*1) -фаз – синтетических аналогов натроафтиталита, беломаринаита и афтиталита, а также и семи высокотемпературных гексагональных твердых растворов $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50, 0.60, 0.75, 0.90.

Таблица 52. Значения коэффициентов термического расширения, α (× 10^6 °C^{-1}), некоторых фаз, содержащихся в образцах системы Na_2SO_4–K_2SO_4, при разных температурах.

Параметр α × 10^6 °C^{-1}	Na_2SO_4		x = 0.10	x = 0.25	x = 0.40	x = 0.50	x = 0.60	x = 0.75	x = 0.90	K_2SO_4
30 °C										
	Fddd	*Cmcm*	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3m1), близкий $KNa_3(SO_4)_2$	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3m1), близкий $KNa_3(SO_4)_2$	$KNaSO_4$ (*P*3m1)	$KNaSO_4$ (*P*3m1)	$KNaSO_4$ (*P*3m1)	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3m1), близкий к $K_3Na(SO_4)_2$	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3m1), близкий к $K_3Na(SO_4)_2$	*Pmcn*
α_a	11	14	21	25	33	31	32	34	37	36
α_b	39	34	21	25	33	31	32	34	37	36
α_c	18	31	12	53	38	42	47	45	51	11
α_V	68	78	54	203	104	104	111	113	125	83
$(\alpha_{max}-\alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	0.62	0.76	0.25	0.41	0.07	0.15	0.20	0.14	0.16	0.45
300°C										
α_a				25	22	23	28	29	24	37
α_c				100	88	99	71	60	63	68
α_V				150	132	106	127	118	111	137
$(\alpha_{max}-\alpha_{min})/2\alpha_{aver}$				0.75	0.75	0.78	0.50	0.39	0.52	0.32
500 °C (*P*6_3/*mmc*)										
α_a	22		10	3	-9	-16	2	18		
α_c	112		163	230	351	366	328	256		
α_V	156		183	236	333	334	332	292		
$(\alpha_{max}-\alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	0.86		1.25	1.44	1.62	1.71	1.47	1.22		
600 °C (*P*6_3/*mmc*)										
α_a	21		13	3	0	5	9	16	26	25

α_c	140	193	285	329	302	298	234	154	108
α_V	182	219	291	329	312	316	266	206	158
$(\alpha_{max}-\alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	0.98	1.23	1.45	1.50	1.44	1.37	1.22	0.93	0.78
800 °C (*P6$_3$/mmc)*									
α_a	22	9	4	17	24	24	14	30	29
α_c	159	309	356	290	254	243	194	157	129
α_V	198	327	364	324	302	291	222	217	187
$(\alpha_{max}-\alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	1.01	1.37	1.45	1.26	1.14	1.12	1.21	0.87	0.80

Выше 300°C катионы натрия и калия становятся подвижными и частично разупорядочиваются между слоями. При замещении $Na^+ \rightarrow K^+$ толщина слоев октаэдров NaO_6 будет возрастать, соответственно в структурах с большим количеством слоев октаэдров NaO_6 будет резче увеличиваться параметр *c*, что будет проявляться в увеличении термического расширения, которое в данном случае, по сути, является результатом двух процессов – собственного термического расширения и частичного Na^+–K^+ разупорядочения между слоями без изменения симметрии. Примечательно, что термическое расширение в плоскости *ab* ($\alpha_a = \alpha_b$) максимально для афтиталита с наибольшим содержанием K^+.

Особенно резко возрастает термическое расширение и анизотропия гексагональных твердых растворов в середине системы, по сравнению с крайними членами системы (приблизительно в 10 раз). По-видимому, резкая анизотропия в твердых растворах $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, максимальная (α_{max} / α_{min} = 76.5) для x = 0.5 при 650 °C, вызвана полным разупорядочением катионов натрия и калия по позициям в двух слоях (рисунок 47) с повышением температуры.

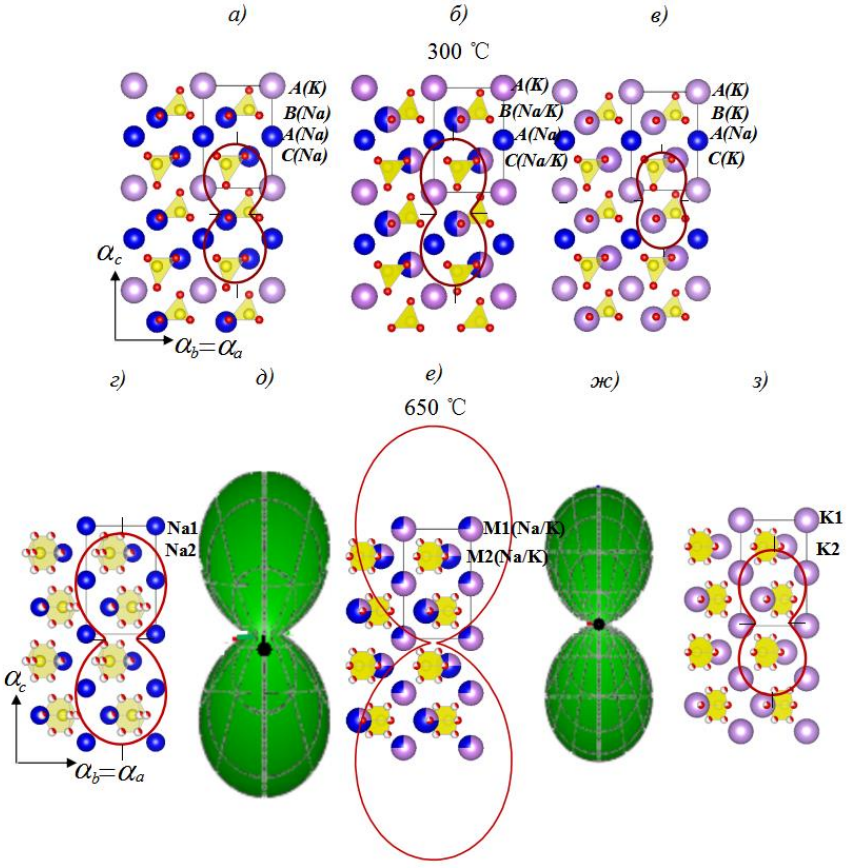

Рисунок 47. Кристаллические структуры в проекции *cb* и сечения фигур коэффициентов термического расширения: $K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$ (а), $KNaSO_4$ (б), $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$ (в), Na_2SO_4 ($P6_3/mmc$) (г), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25 (д), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.50 (е), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 (ж), K_2SO_4 ($P6_3/mmc$) (з).

Глава 6. Термическое поведение соединений и твердых растворов систем Li_2SO_4-Na_2SO_4 и Li_2SO_4-K_2SO_4

6.1. Термические фазовые превращения и термическое расширение полиморфов Li_2SO_4

Прежде чем изучить сульфат лития методом терморентгенографии для образца были получены кривые ДСК и ТГ. Образец исследовали в режиме нагревания со скоростью 20 °С/мин. На кривой ТГ наблюдается значительная потеря массы – порядка 14 % при 170 °С (произошла дегидратация). При дальнейшем нагревании до 1000 °С изменение массы было не значительным - порядка 0.31 %.На кривых ДСК обнаружены следующие тепловые эффекты: дегидратация (пик на 163 °С), полиморфный переход (пик на 585 °С) и плавление (пик на 856 °С). Кривые ДСК и ТГ представлены на рисунке 48.

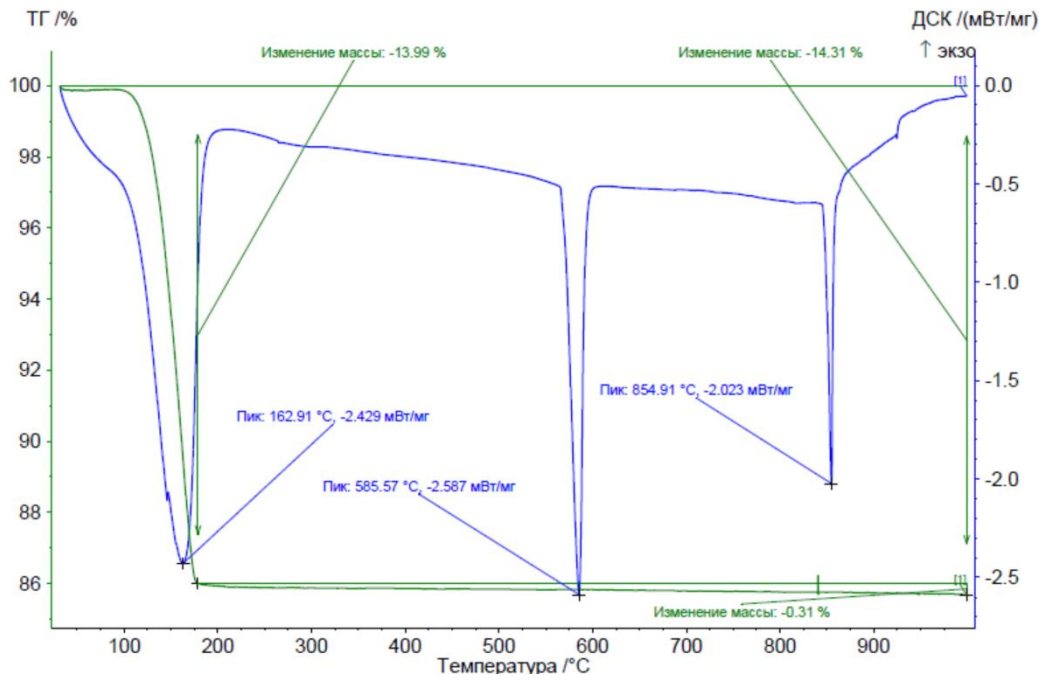

Рисунок 48. Кривые ГГ и ДСК сульфата лития.

Методом терморентгенографии, как и сульфат калия, сульфат лития было принято решение изучить лишь при нагревании, потому что он был уже гомогенным в отличие от двойных сульфатов и никакой информации о дополнительных фазах, получаемых при охлаждении, как для сульфата натрия, для сульфата лития в литературе не было встречено.

При комнатной температуре и до 580 °С существует фаза β-Li_2SO_4, моноклинная сингония пр.гр. $P2_1/a$. Выше при 590 °С происходит полиморфный переход в ВТ α-Li_2SO_4, кубическая сингония пр.гр. $Fm\bar{3}m$ и эти значения согласуются с полученными нами данными на

кривых ДСК. ВТ фаза продолжает существовать вплоть до конечной измеряемой температуры 800°C. На рисунке 49 представлена картина фазового превращения происходящего с повышением температуры.

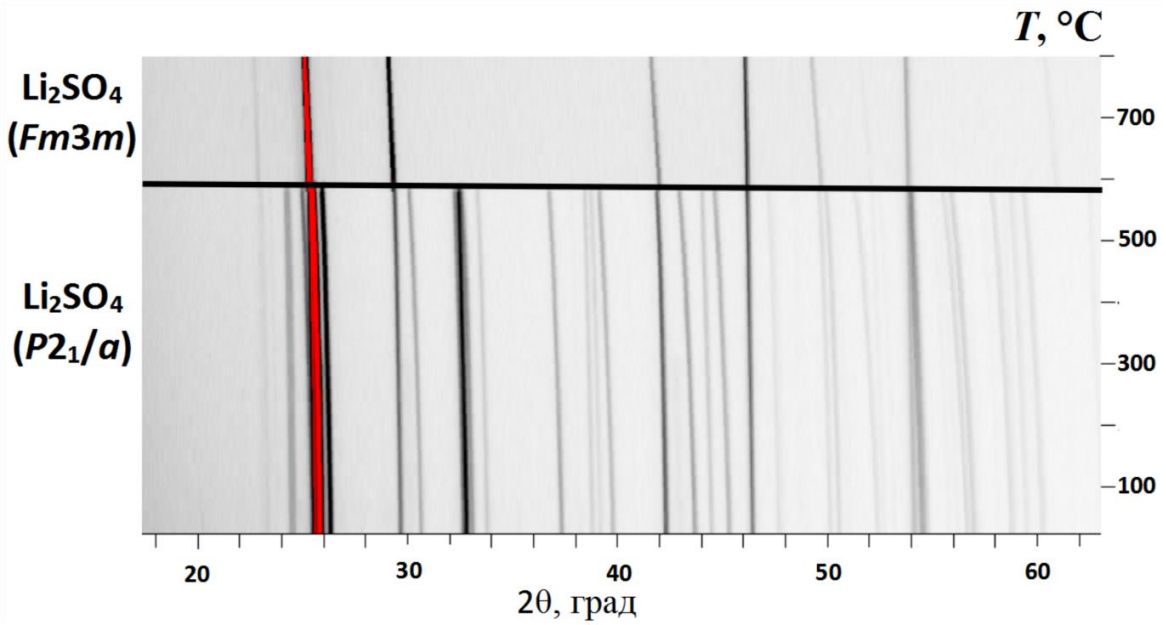

Рисунок 49. Термические фазовые превращения Li_2SO_4. Линией обозначена температура фазового перехода. Дифракционная картина 2D.

Для фазы $P2_1/a$ сульфата лития параметры ячейки *a, b, c*, угол β и объем ячейки *V* в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 30-580 °C:

$a = 8.250 + 0.107 \times 10^{-3} \times T + 0.249 \times 10^{-6} \times T^2$, Å,
$b = 4.958 + 0.015 \times 10^{-3} \times T + 0.111 \times 10^{-6} \times T^2$, Å,
$c = 8.480 + 0.140 \times 10^{-3} \times T + 0.062 \times 10^{-6} \times T^2$, Å,
$\beta = 107.956 + 0.327 \times 10^{-3} \times T + 0.896 \times 10^{-6} \times T^2$, (°),
$V = 330.059 + 9.984 \times 10^{-3} \times T + 18.725 \times 10^{-6} \times T^2$, Å^3.

Для фазы *Fm*3*m* сульфата лития параметр ячейки *a* и объем ячейки *V* в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени, в интервале температур 590-800 °C:

$a = 6.949 + 0.076 \times 10^{-3} \times T + 0.188 \times 10^{-6} \times T^2$, Å,
$V = 336.313 + 8.303 \times 10^{-3} \times T + 30.837 \times 10^{-6} \times T^2$, Å^3.

Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения при некоторых температурах приведены в таблице 53.

Таблица 53. Коэффициенты тензора термического расширения α ($\times 10^6$ °C^{-1}) НТ и ВТ фаз Li_2SO_4 при некоторых температурах.

Фаза	*t*, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	$\alpha_b = \alpha_{22}$	α_c	α_β	α_V	$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$
$P2_1/a$	30	8(1)	1(1)	13(1)	9(1)	1(2)	12(3)	2(1)	22(3)	0.81
	200	12(1)	9(2)	24(2)	21(1)	9(2)	18(3)	6(2)	45(3)	0.5
	400	38(2)	19(5)	15(3)	35(2)	20(1)	24(2)	9(2)	72(4)	0.47
	580	50(3)	28(1)	17(2)	47(1)	28(2)	29(3)	13(4)	95(2)	0.52
$Fm3m$	590	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	51(1)	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$		153(3)	
	650	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	48(1)	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$		144(4)	
	800	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	40(3)	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$		120(5)	

Графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры НТ и ВТ фаз лития приведены на рисунок 50, из которого видно, что у всех фаз параметры и объем увеличиваются с ростом температуры, значения для угла β НТ фазы меняются в интервале температур 30-580 °C от 107.95 до 108.43°.

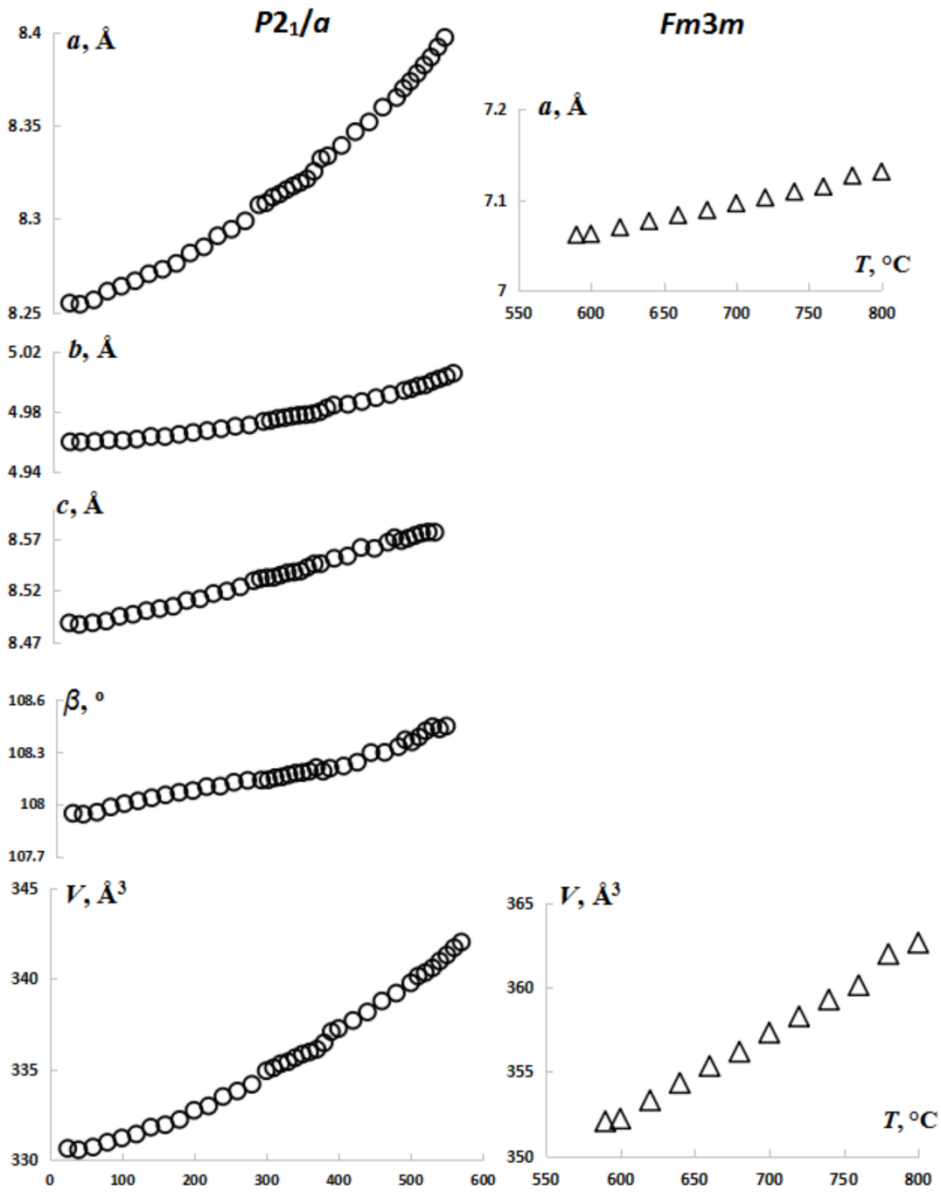

Рисунок 50. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки НТ и ВТ фаз Li_2SO_4.

На рисунке 51 изображены структуры $P2_1/a$-полиморфа Li_2SO_4 в проекции *ca* (а) и $Fm\bar{3}m$-полиморфа в проекции *ba* (б) и их фигуры коэффициентов термического расширения.

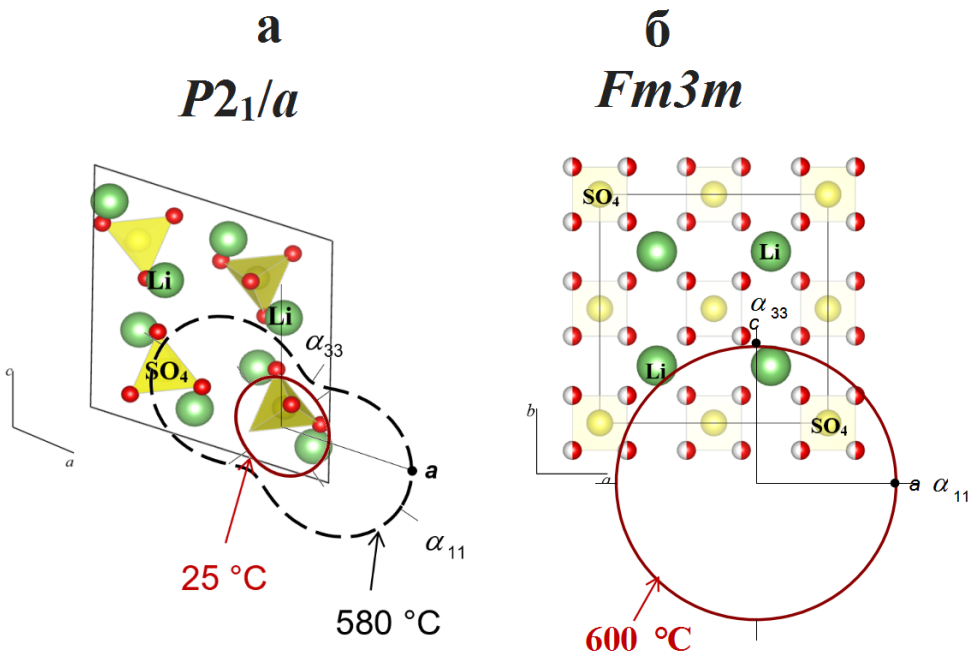

Рисунок 51. Кристаллические структуры фаз Li_2SO_4: *P*2_1/*a* в проекции *ca* (а), и *Fm*3*m* в проекции *ba* (б) и их фигуры коэффициентов термического расширения.

6.2. Термические фазовые превращения и термическое расширение двойного сульфата в системе Li_2SO_4–Na_2SO_4

Как и в случае с исследованием образцов двойных сульфатов системы Na_2SO_4–K_2SO_4, механическую смесь сульфатов Li_2SO_4 и Na_2SO_4 в соотношении 1:1 нагревали от комнатной температуры до 500 °C и охлаждали до комнатной температуры. Шаг составлял 20 °C. При комнатной температуре и до 240 °C образец содержит механическую смесь сульфатов лития и натрия (рисунок 52). Затем происходит фазовый переход НТ модификации сульфата натрия в ВТ и начинается гомогенизация образца. При 480 °C образец полностью гомогенизируется в твердый раствор $LiNaSO_4$. На 500 °C начинали наблюдаться пики ВТ фазы. При охлаждении сохраняется тригональная НТ фаза $LiNaSO_4$.

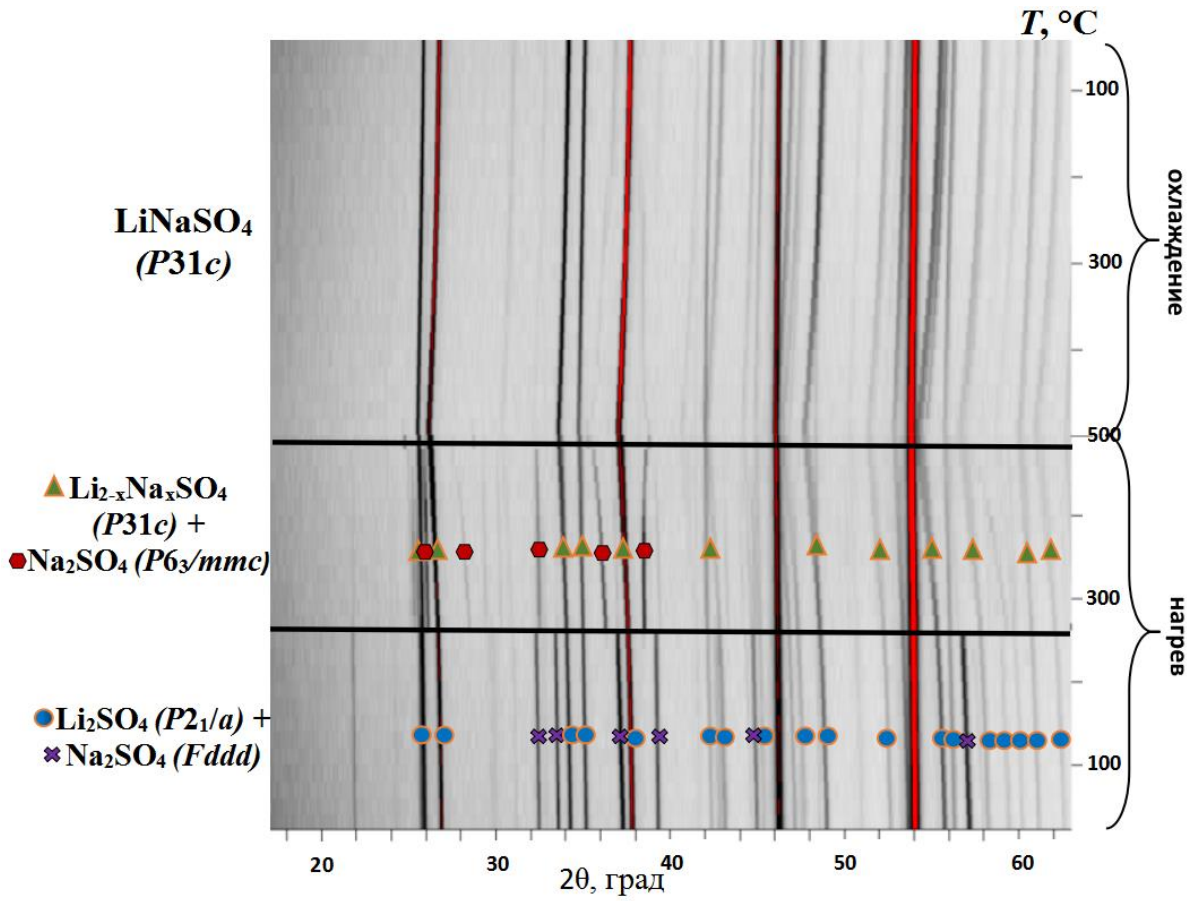

Рисунок 52. Термические фазовые превращения твердого раствор на основе сульфатов натрия и лития при нагревании и охлаждении для образца в соотношении 1:1. Линиями обозначены температуры фазовых переходов. Дифракционная картина 2D.

Термическое расширение $LiNaSO_4$

Термическое расширение $LiNaSO_4$ изучали при охлаждении от 500 °C до комнатной температуры. Для полученной фазы $LiNaSO_4$ параметры ячейки *a*, *c* и объем ячейки *V* в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени (таблица 54).

Таблица 54. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций $LiNaSO_4$.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
*P*31*c*, 30-500 °C		
$5.7659+0.000045t+0.000000562t^2$	$9.851+0.000253t-0.000000222t^2$	$500.607+0.018262t+0.000064662t^2$

Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения с использованием программного комплекса RTT (Бубнова и др., 2018) при некоторых температурах приведены в таблица 55.

Таблица 55. Коэффициенты тензора термического расширения, α($\times 10^6$ °C^{-1}), фазы $LiNaSO_4$ при некоторых температурах.

Фаза	*t*, °C	α_a	α_c	α_V	$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$
*P*31*c*	30	10(2)	24(1)	44(3)	0.47
	150	28(2)	19(1)	75(2)	0.18
	350	57(2)	10(1)	124(2)	0.56
	500	78(2)	3(1)	159(3)	0.70

Графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры $LiNaSO_4$ приведены на рисунке 53, из которого видно, что у всех фаз параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются с ростом температуры.

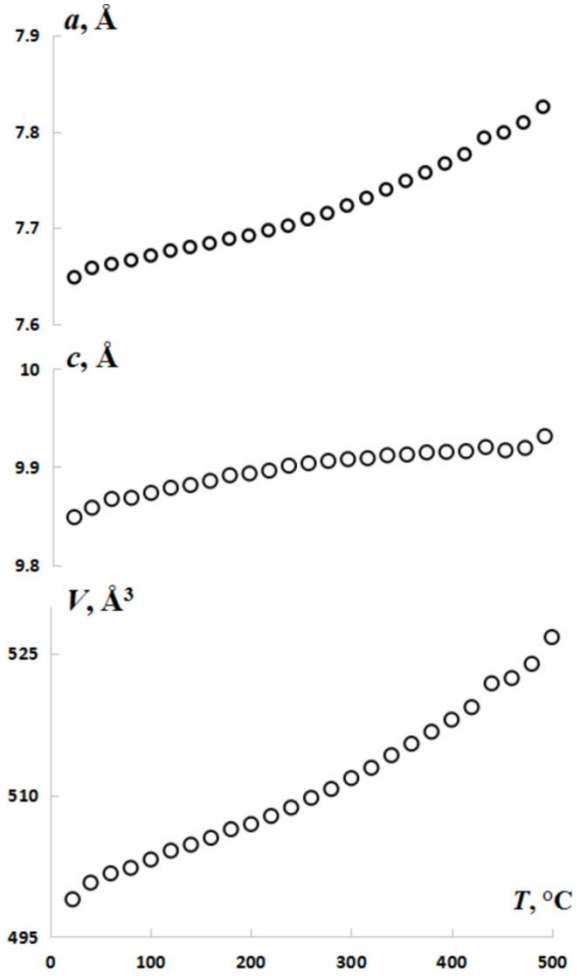

Рисунок 53. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки $LiNaSO_4$ при охлаждении.

На рисунке 54 изображена структура $LiNaSO_4$ в проекции *cb* и фигуры её коэффициентов термического расширения.

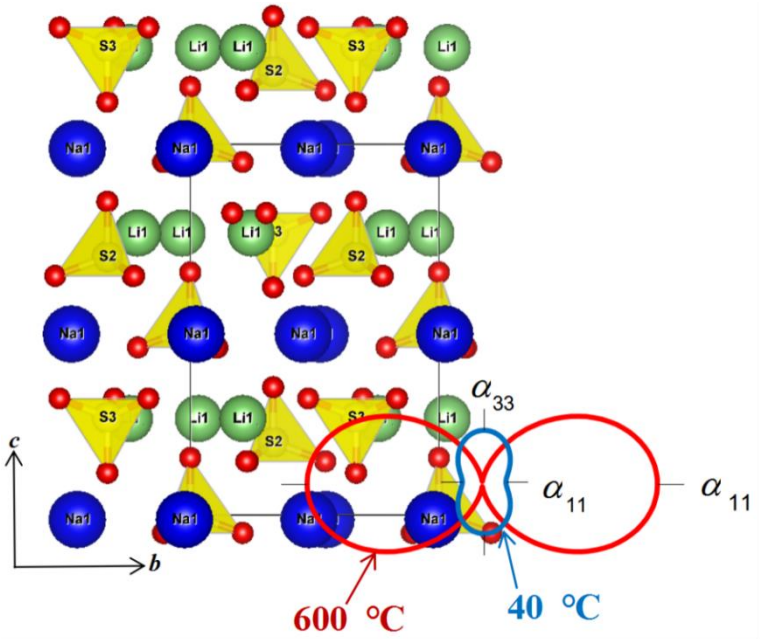

Рисунок 54. Кристаллическая структура $LiNaSO_4$ в проекции *ca* и её фигуры коэффициентов термического расширения.

6.3. Термические фазовые превращения и термическое расширение двойного сульфата $LiKSO_4$ в системе Li_2SO_4–K_2SO_4

Перед исследованием методом терморенгенографии данный образец, как и некоторые предыдущие для дегидратации был нагрет до 300 °C на 2 часа. Вследствие этого при нагревании мы наблюдали пики двойного сульфата $LiKSO_4$ (НТ фаза III пр.гр. $P6_3$) и пики сульфатов лития и натрия. На рисунке 55 приведены данные терморентгенографии двойного сульфата $LiKSO_4$. Образец нагревали от комнатной температуры до 700 °C с последующим охлаждением, шаг составлял 20 °C.

При комнатной температуре и до 300 °C образец содержит механическую смесь сульфатов лития и калия и частично гомогенизированный $LiKSO_4$ (фаза III). Затем происходит гомогенизация с образованием твердого раствора двойного сульфата $LiKSO_4$ в НТ фазе III (пр.гр. $P6_3$) и II (пр.гр. *Pmcn*) и остаются пики Li_2SO_4 (по данным метода Ритвельда процентное содержание не превышает 5 масс.%). При 460 °C твердый раствор $LiKSO_4$ переходит в ВТ фазу II, а уже при 600 °C образец полностью гомогенизируется в эту же фазе. На коротком интервале температур 680-700 °C образуется еще один ВТ полиморф $LiKSO_4$ (фаза I пр.гр. $P6_3/mmc$). При

охлаждении фаза I при 680 °C переходит в фазу II, а при 430 °C происходит полиморфный переход в НТ фазу III, которая сохраняется до комнатной температуры.

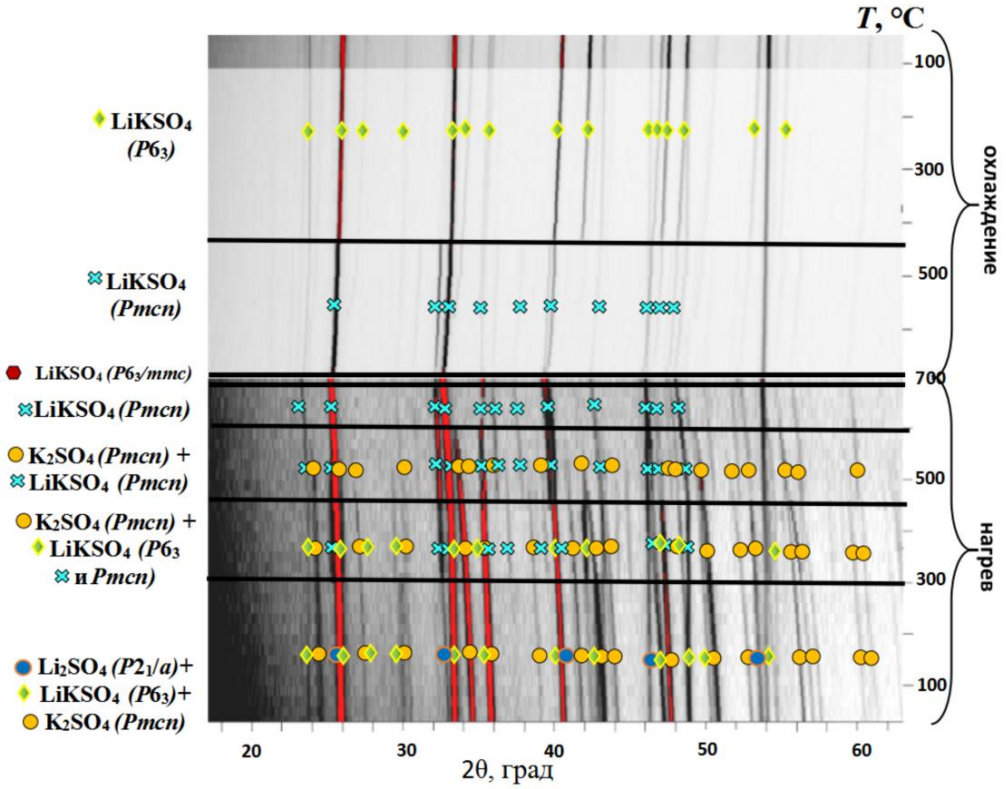

Рисунок 55. Термические фазовые превращения в механической смеси Li_2SO_4 + K_2SO_4. Линиями обозначены температуры фазовых переходов. Дифракционная картина 2D.

Термическое расширение полиморфов $LiKSO_4$

Термическое расширение полиморфов $LiKSO_4$ изучали при охлаждении от 700 °C до комнатной температуры. Из-за того что фаза I была получена лишь в коротком интервале температур, то в данной работе не приводятся данные по ее термическому расширению.

Для полученных фаз $LiKSO_4$ параметры ячейки *a, b, c* и объем ячейки *V* в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени (таблица 56).

Таблица 56. Уравнения аппроксимаций температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки для полиморфных модификаций фаз $LiKSO_4$.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$P6_3$, 30-430 °C			
$5.145+0.000139t+0.000000008t^2$	$5.145+0.000139t+0.000000008t^2$	$8.634+0.000036t-0.000000003t^2$	$198.003+0.011497t+0.0000007058t^2$
Pmcn, 440-670 °C			
$5.313-0.000536t-0.000000723t^2$	$9.114-0.000159t+0.000000457t^2$	$8.550-0.000029t+0.000000589t^2$	$401.130-0.003203t+0.000062538t^2$

Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения с использованием программного комплекса TTT (Бубнова и др., 2013) при некоторых температурах приведены в таблица 57.

Таблица 57. Коэффициенты тензора термического расширения, α(×10^6 °C^{-1}), HT и BT фаз $LiKSO_4$ при некоторых температурах.

Фаза	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V	$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$
$P6_3$	30	27(1)	27(1)	1(1)	55(2)	0.7
	250	35(1)	35(1)	4(1)	74(3)	0.62
	430	42(1)	42(1)	7(1)	91(1)	0.57
Pmcn	440	22(2)	26(2)	53(1)	101(4)	0.54
	500	36(6)	32(1)	65(3)	133(2)	0.37
	670	70(6)	50(3)	98(3)	218(9)	0.33

Графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры приведены на рисунок 56, из которого видно, что у обеих фаз параметры и объем увеличиваются с ростом температуры.

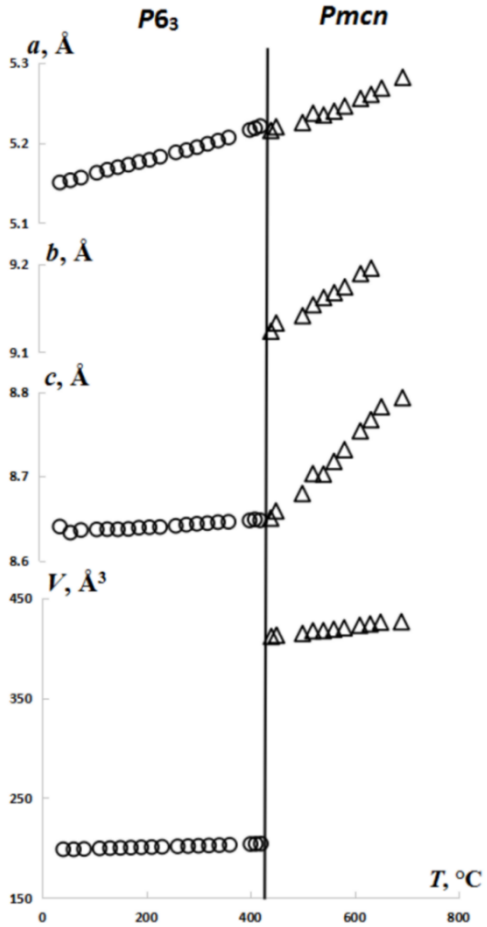

Рисунок 56. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки фаз III и II фаз $LiKSO_4$.

На рисунке 57 изображены структуры $P6_3$-полиморфа $LiKSO_4$ (а) и *Pmcn*-полиморфа (б) в проекции *cb* и их фигуры коэффициентов термического расширения.

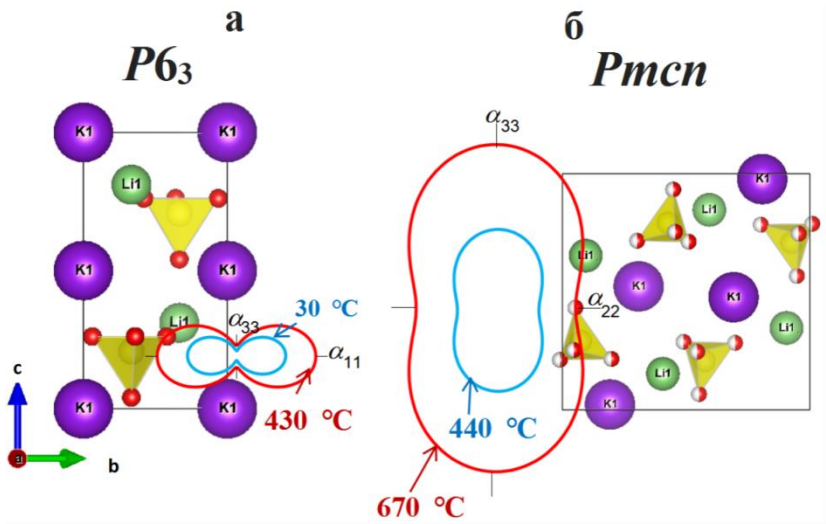

Рисунок 57. Кристаллические структуры фаз $LiKSO_4$: $P6_3$ (а), и *Pmcn* (б) в проекции *cb* и их фигуры коэффициентов термического расширения.

Основные результаты

В настоящей работе на основании исследований методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, терморентгенографии, термического анализа (ДСК, ТГ) изучены термические структурные преобразования и фазовые превращения природных и синтетических сульфатов щелочных металлов; для исследований синтезировано более 20 образцов 15 составов сульфатов щелочных металлов. Получены следующие результаты:

1. В ходе работы автор участвовала в двух экспедициях на вулкан Толбачик (п-ов. Камчатка), по результатам отобрано более 30 проб образцов вулканических эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения и Трещинного Толбачинского извержения, п-ов Камчатка.

1.1. Открыт новый минеральный вид беломаринаит $KNaSO_4$. Минерал утвержден Международной минералогической комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации 4 апреля 2018 года. Расшифрована структура нового минерала в пр. гр. $P\bar{3}m1$, которая изоструктурна и практически совпадает со структурой синтетического аналога изученного ранее в (Okada, Osaka, 1980).

1.2. Изучена термическая структурная эволюция беломаринаита по монокристальным дифракционным данным: термические фазовые переходы $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P\text{-}\bar{3}m1 \leftrightarrow P6_3/mmc$ и термическое расширение полиморфных модификаций беломаринаита. Направленность полиморфных тригонально-тригонального и тригонально-гексагонального превращений согласуется с известной тенденцией повышения симметрии вещества при его нагревании. Впервые обнаружен промежуточный центросимметричный $P\text{-}\bar{3}m1$-полиморф и расшифрована его кристаллическая структура, изоструктурная афтиталиту. Наличие перехода $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P\text{-}\bar{3}m1$ подтверждается существованием широкого пика на кривой ДСК, впервые обнаруженного в (*Abboudy et al.,* 1993), где было также изучено скачкообразное изменение теплоемкости, что свидетельствует о переходе второго рода.

Структурно показано, что в $P6_3/mmc$-полиморфе сначала приблизительно в интервале 470–650 °C атомы K и Na частично разупорядочены (0.74/0.26) по позициям $M1$ и $M2$, с повышением температуры (700–800 °C) атомы разупорядочиваются полностью, разупорядочение в обеих позициях составляет 0.5K/0.5Na при 800 °C по структурным данным. При частичном разупорядочении (470–650 °C) объемное термическое расширение достигает максимальных значений 340×10^6 $°C^{-1}$, при полном разупорядочении оно незначительно уменьшается.

1.3. Степень анизотропии термического расширения $(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$ беломаринаита и его синтетического аналога резко возрастает с повышением симметрии полиморфов: в

тригональной сингонии от 0.15 при 30 °C до 0.78 при 300 °C; в гексагональной уменьшается от 1.71 при 500 °C до 1.14 при 800 °C. Объемное расширение α_V изменяется для низкотемпературной и промежуточной фаз в пределах 48–207×10^{-6} °C^{-1}, для высокотемпературной – 336–302×10^{-6} °C^{-1} в температурных интервалах их исследования, т. е. расширение ВТ-фазы превышает расширение НТ-фазы в среднем в 2–2.5 раза.

Выявлены причины резкой анизотропии термического расширения всех модификаций беломаринаита. Резко анизотропный характер промежуточной фазы обусловлен стремлением величины ее параметров элементарной ячейки к параметрам ВТ-фазы. Однако, завершая полиморфный переход и не достигнув равенства, кристаллическая структура совершает незначительный скачок ΔV = 2.2 Å^3, т.е. полиморфный переход представляет собой фазовый переход первого рода.

2. Изучено термическое поведение синтетического аналога добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$ и твердого раствора на его основе $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$. Полученные фазы являются трехкратной сверхструктурой по всем кристаллографическим осям относительно тригонального беломаринаита, а также его гексагонального полиморфа, $a_{добр} \approx 3a_{бел}$, $c_{добр} \approx 3c_{бел}$ добровольскийита по ВТ-беломаринаиту. Установлено, что последовательность термических фазовых превращений различна для этих двух образцов: в случае добровольскийита образец оставался гомогенным до 280 °C, выше появляются пики гексагонального ($P6_3/mmc$) твердого раствора на основе ВТ-фазы Na_2SO_4 и фазы $Na_2Ca(SO_4)_2$, соответствующей минералу глауберит, $P6_3/mmc$-твердый раствор обеднен натрием по сравнению с Na_2SO_4 в результате гетеровалентного замещения атомов натрия $2Na \rightarrow Ca + \square$, $Na_4Ca(SO_4)_3 \rightarrow Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4 + Na_2Ca(SO_4)_2$, то есть происходит разложение добровольскийита по реакции. При дальнейшем нагревании при 530 °C пики фазы глауберита $Na_2Ca(SO_4)_2$ исчезают и появляются пики ангидритоподобной фазы $CaSO_4$, твердый раствор обогащается натрием и обедняется кальцием. Выше 720 °C происходит гомогенизация этих фаз, и остаются только пики ВТ-фазы $Na_4Ca(SO_4)_3$ вплоть до 840 °C.

В случае формирования твердого раствора $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, он сохраняется до более высоких температур 440 °C в присутствии в незначительном количестве CuO (2-3%), по-видимому, вследствие того, что катионы меди меньше по размеру катионов кальция. Выше он также распадается с образованием гексагонального твердого раствора $(Na,Ca,Cu,\square)_2SO_4$ и $CaSO_4$, обе фазы сохраняются до 580 °C, при этом содержание CuO практически не меняется 2-5%; выше в интервале 600-680 °C начинается растворение $CaSO_4$ в гексагональном твердом растворе, при этом увеличивается содержание CuO до 20%, что обусловлено тем, что из структуры выходит $CaSO_4$, который в этом интервале температур сразу разлагается с выделением летучих компонент $CuO + SO_4\uparrow$. Соответственно параметр c и объем элементарной

ячейки возрастают. Поскольку происходит выделение летучих компонент, реакции необратимы. Термическое расширение НТ добровольскийита и ВТ полиморфа сопоставимы.

3. Изучено термическое поведение фаз в системах Na_2SO_4–K_2SO_4, Li_2SO_4–Na_2SO_4 и Li_2SO_4–K_2SO_4. Всего в работе изучено термическое расширение 18 сульфатов, включая полиморфы.

3.1 Показано, что в середине системы Na_2SO_4–K_2SO_4 соединение $KNaSO_4$ и твердые растворы $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ на его основе с x = 0.40 и 0.60, кристаллизующиеся из расплава в $P6_3/mmc$-твердых растворах, сначала ниже 500 °C также переходят в $P\text{-}3m1$ и затем при 150–250 °C, по-видимому, происходит переход $P\text{-}3m1 \leftrightarrow P3m1$, что подтверждается термодинамическими данными (*Abboudy et al.*, 1993), они остаются гомогенными до комнатной температуры. Сопоставление значений коэффициентов термического расширения твердых растворов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4 показывает, что максимальное термическое расширение и его анизотропия наблюдаются в высокотемпературных гексагональных $P6_3/mmc$-твердых растворах; сразу после перехода в твердых растворах $Na_{2-x}K_xSO_4$ (x = 0.40, 0.50) проявляется отрицательное термическое расширение при 500 °C и степень анизотропии достигает максимальных значений $\Delta = (\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$ = 1.6 (x = 0.40), 1.7 (x = 0.50) и 1.5 (x = 0.60); при 600 °C степень анизотропии равна 1.5 (x = 0.40), 1.44 (x = 0.50) и 1.4 (x = 0.60); при 800 °C степень анизотропии равна 1.3 (x = 0.40), 1.1 (x = 0.50) и 1.1 (x = 0.60), при этом Δ = 1 для Na_2SO_4 и 0.8 для K_2SO_4. Причина такой резкой анизотропии установлена благодаря структурным данным беломаринаита при 500, 600 и 800 °C (см. п. 3.6). Сразу после перехода $P\text{-}3m1 \leftrightarrow P6_3/mmc$ происходит частичное разупорядочение катионов Na и K по позициям $M1$ и $M2$, в этом случае возможны перескоки катионов между слоями, что приводит к максимальной анизотропии, поскольку различие между средней длиной связи в $M1O_n$- и $M2O_n$-полиэдрах составляет более 0.1 Å.

3.2. Показано, что в системах Li_2SO_4–Na_2SO_4 и Li_2SO_4–K_2SO_4 по мере увеличения размера катиона при высоких температурах образуется гексагональный $P6_3/mmc$-полиморф. Непрерывные твердые растворы формируются во всех образцах системы Na_2SO_4–K_2SO_4, с середины системы Li_2SO_4–K_2SO_4, начиная с соединения $LiKSO_4$, а также в системе Na_2SO_4–$CaSO_4$, на примере добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$ и твердых растворов на его основе.

3.3. Выявлено, что объемное расширение всех фаз возрастает по мере увеличения размера катионов, также оно возрастает с температурой в результате ангармонизма теплового движения атомов. Максимальная анизотропия наблюдается в гексагональных твердых растворах середины системы Na_2SO_4–K_2SO_4.

4. По результатам проделанной экспериментальной работы опубликованы следующие пять статей в рецензируемых научных журналах:

1. Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термическое расширение Na_2SO_4 (*Cmcm*) и других полиморфов сульфатов натрия // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. стр. 95–99.
2. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprykina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B. Belomarinaite $KNaSO_4$: A new sulphate from 2012-2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019. Vol. 83. P. 569-575.
3. Белоусова М.Г., Сапрыкина О.Ю. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Вергасова Л.П., Белоусов А.Б., Филатов С.К. Термическое исследование нового минерала беломаринаита $KNaSO_4$ // Вулканология и Сейсмология. 2021. № 1. стр. 57-64.
4. Шорец О.Ю., Филатов С.К., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Твердофазный синтез в терморентгеновской установке и последующее исследование продукта синтеза в процессе его охлаждения // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 2. С. 237–242.
5. Шорец О.Ю., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Высокотемпературная кристаллохимия сульфатов системы Na_2SO_4 - K_2SO_4 // Физика и химия стекла. 2022. Т. 44. № 2. С. 1–13.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 19-35-90094 и 18-29-12106, а также гранта РНФ 22-13-00317.

Перечень сокращений и условных обозначений

БТТИ – Большое трещинное Толбачинское извержение

ВТ – высокотемпературная (фаза)

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

КТР – коэффициент термического расширения

К.ч. – координационное число (координационное окружение атома)

НТ – низкотемпературная (фаза)

пр. гр. – пространственная группа

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СП – Северный прорыв

ТТИ – Трещинное Толбачинское извержение

ТГ – термогравиметрия

ЮП – Южный прорыв

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) – база структурных данных неорганических соединений

Список литературы

1. Белоусова М.Г., Сапрыкина О.Ю. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Вергасова Л.П., Белоусов А.Б., Филатов С.К. Термическое исследование нового минерала беломаринаита $KNaSO_4$ // Вулканология и Сейсмология. 2021. № 1. стр. 57-64.
2. Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка. 1975–1976 / Ред. С.А. Федотов. М.: Наука, 1984. 637 с.
3. Бубнова Р.С., Филатов С.К.. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие // СПб: С.-Петерб. гос. ун-т., 2013a. 143 с.
4. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и рисования его характеристической поверхности (ThetaToTensor-TTT) // Физика и химия стекла. 2013b. Т. 39. С. 505–509.
5. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Программа для обработки порошковых рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018a. Т. 44. № 1. С. 48-60.
6. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018b. Т. 44. С. 33–40.
7. Вергасова Л.П. Фумарольные минералы прорыва Олимпийского // Бюллетень вулканологических станций. 1977. № 53. С. 77-89.
8. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгаляций особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // Записки всероссийского минералогического общества. 1993. № 122(4). С. 68-76.
9. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Дунин-Барковская В.В. Постэруптивная деятельность первого конуса БТТИ и современное вулканогенное формирование бокситов // Вулканология и сейсмология. 2007. № 2. С. 55–77.
10. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2012. № 5. С. 3–12.
11. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. №2. С. 3-17.
12. Вергасова Л.П., Карпов Г.А., Филатов С.К. Минералогия измененных пород современных гидротермальных систем и вулканических эксгаляций Камчатки // История науки и техники. 2017. № 7. С. 52–65.

13. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Москалева С.В., Назарова М.А., Шаблинский А.П. Постэруптивная деятельность Третьего конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка, 1975-1976 гг.) // Вулканология и сейсмология. 2022. №3. С. 1-15.
14. Волков С.Н., Филатов С.К., Бубнова Р.С., Уголков В.Л., Светлякова Т.Н. Кох А.Е. Термическое расширение и полиморфные превращение “порядок–беспорядок” в семействе боратов BaNa*Me*$(BO_3)_2$, *Me* = Sc, Y // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 164–174.
15. Волынец О.Н., Флеров Г.Б., Андреев В.К., Пополитов Э.И., Абрамов В.А., Петров Л.Л., Щека С.А. Петрохимия, геохимия и вопросы генезиса пород Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. // ДАН. 1978. Т. 238. № 4. С. 940-943.
16. Доливо-Добровольский В.В. К кристаллографии земных оболочек // Записки российского минералогического общества. 1984. №5. С. 586-590.
17. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.// Изд-во СПбГУ. 2001. 199 с.
18. Мархинин Е. К. Вулканы и жизнь (Проблемы биовулканологии) // М.: Мысль. 1980. 196 с.
19. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.
20. Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 5-6. С. 826-843.
21. Пущаровский Д.Ю. Минералогическая кристаллография / М.: ГЕОКАРТ; ГЕОС. 2020. 342 с.
22. Самойленко С.Б., Мельников Д.В., Магуськин М.А., Овсянников А.А. Начало нового трещинного Толбачинского извержения в 2012 году // Вестник Камчатской региональной организации "Учебно-научный центр". Серия: Науки о Земле. 2012. № 2. С. 20-22.
23. Сперанская Е.И., Барская И.Б. Рентгенографическое и термическое исследование сплавов системы Na_2SO_4-Ca_2SO_4 // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6 С. 1392-1396.
24. Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термическое расширение Na_2SO_4 (*Cmcm*) и других полиморфов сульфатов натрия // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. стр. 95–99.

25. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. СПб: Недра, 1990.
26. Филатов С.К., Разумеенко М.В., Вараксина Т.В., Вергасова Л.П., Грунин В.С. Моделирование процесса образования минералов из вулканических газов методом химических транспортных реакций // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Ч. 2. Владивосток. 1992. С. 62–67.
27. Филатов С.К., Вергасова Л.П. Процессы распада и гомогенизации двойных солей NaCl·KCl из инкрустаций фумарол по данным терморентгенографии // Вулканология и сейсмология. 2002. № 5. С. 25-31.
28. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П. От вулкана к атому: кислородно-металлические комплексы в вулканических газах и минералах // Многогранная геология. Вып. III / Под ред. Гавриленко В.В. СПб.: ФГУП “ВНИИ Океангеология, Санкт-Петербургский городской Дворец творчества юных”. 2015. С. 25–33.
29. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П. «Рождение» новой кристаллохимии на вулкане // Вулканология и сейсмология. 2018. №6. С. 32-41.
30. Шорец О.Ю., Филатов С.К., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Твердофазный синтез в терморентгеновской установке и последующее исследование продукта синтеза в процессе его охлаждения // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 2. С. 237–242.
31. Шорец О.Ю., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Высокотемпературная кристаллохимия сульфатов системы Na_2SO_4 - K_2SO_4 // Физика и химия стекла. 2022. Т. 44. № 2. С. 1–13.
32. Abboudy S., Hamed A.E., Kassem M.E., Abou-El-Nasr l.I. Stoichiometric ratio and doping effects on the thermal properties of sodium potassium sulphate crystals // Journal of Thermal Analysis. 1993. Vol. 39. P. 301–308.
33. Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A., Bethke J., Heger G. The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K // Acta Crystallographica. 1981. Vol. B37. P. 1643–1651.
34. Bellanca A. New phase transition in $LiKSO_4$ // Periodico di Mineralogia. 1942. Vol. 13. P. 21-86
35. Bellanca A. Sulla struttura dell-Aftitalite // Period. Di Mineral. 1943. Vol. 14. № 2. P. 67-97.
36. Belousov A., Belousova M., Edwards B., Volynets A., Melnikov D. Overview of the precursors and dynamics of the 2012–2013 basaltic fissure eruption of Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // J. Volcan. Geotherm. Res. 2015. Vol. 307. P. 22–37.
37. Bhakay-Tamhane S., Sequeira A., Chidambaram R., Structure of lithium potassium sulphate, $LiKSO_4$: A neutron diffraction study // Acta Crystallogr. 1984. Vol. C 40 P. 1648-1651.

38. Bo Chen, Tian-Hui Liu, Huan Jiao and Xi-Ping Jing Phase transitions and energy storage properties of some compositions in the (1-x)Li_2SO_4–xNa_2SO_4 system // Phase Transitions. 2014. Vol. 87. No. 7. P. 629–640.
39. Bradley A.J., The crystal structure of $LiKSO_4$ // Philosophical Magazine. 1925. Vol. 49 P. 1225-1237.
40. Casaseca J.L. Analyse d'une nouvelle Substance minérale (la Thenardite) // Annales de chimie et de physique, Paris. 1826. Vol. 32. P. 308-316.
41. Clarke F. W., Washington H. S. The Composition of the Earth's Crust // U.S. Dep. Interior, Geol. Surv. 1924. Vol. 127. P. 117.
42. Egorov-Tismenko Y. K., Sokolova, E.V., Smirnova, N.L., Yamnova, N.A. The crystal chemistry of the glaserite-type structures // Mineralogical Magazine. 1984. P. 3-9.
43. Erdoes E., Altorfer H. Crystal data for sodium calcium sulphate [$Na_4Ca(SO_4)_3$] //J. Appl. Cryst. 1978. Vol. 11. P. 159-160.
44. Eysel W. Crystal chemistry of the system Na_2SO_4-K_2SO_4-K_2CrO_4-Na_2CrO_4 of the glaserite phase // American Mineralogist. 1973. Vol. 58. P. 736-747.
45. Fedorov P.P., Proydakova V.Y., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Pynenenkov A.A., Nishchev K.N. Phase diagram of the Li_2SO_4–Na_2SO_4 system // Journal of the American Ceramic Society. 2019. Vol. 103(7) P. 3390-3400.
46. Filatov S.K., Karpov G.A., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Antonov A.V. Ivsite, $Na_3H(SO_4)_2$, a new mineral from Volcanic Exhalations of Fumaroles of the Fissure Tolbachik Eruption of the 50 th Anniversary of the Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences // Doklady Earth Sciences. 2016. Vol. 468. P. 632-635.
47. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprykina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B. Belomarinaite $KNaSO_4$: A new sulphate from 2012-2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019. Vol. 83. P. 569-575.
48. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivivichev S.V.,Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2020. Vol. 84. P. 691-698.
49. Forland Tand., Krogh-Moe J. The structure of the high temperature modification of lithium sulfate // Acta Chemica Scandinavicaa. 1957. Vol. 11 P. 565-567.
50. Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Avdontseva E.Y., Moskaleva S.V., Karpov G.A., Filatov S.K. Bubnovaite, $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$, a new mineral species with modular structure

from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // European Journal of Mineralogy. 2016. Vol. 38. P. 677-686.

51. Gossner B. Ueber die Kristallstruktur von Glaserit und Kaliumsulfat // Neues Jahrb Mineral B.-Band. 1928. Vol. 57 A. P. 89-116.
52. Graneli B., Fischer P., Roos J., Brinkmann D., Hewat A.W. High resolution neutron diffraction study of the ionic conductor beta-$LiNaSO_4$ // Physica B Condensed Matter. 1992. Vol. 180. P. 612-616.
53. Haidinger W.C. Handbuch der bestimmenden Mineralogie // Braumüller and Seidel Wien. 1845. P. 487-492.
54. Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C. The crystal chemistry of sulfate minerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2000. Vol. 40. P. 1–112.
55. Heed B., Lundén A., Schroeder K. Sulphate-based solid electrolytes: properties and applications // Electrochimica Acta. 1977. Vol. 22. P. 705-707.
56. Imanaka N., Yamaguchi Y., Adachi G., Shiokawa J. Sodium Sulfate Mixed with Rare Earth Sulfates (Ln=Y and Gd) and Silicon Dioxide as a Solid Electrolyte for a Sulfur Dioxide Detector // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. Vol. 58. P. 5-8.
57. Kato, K., Saalfeld, H. The crystal structure of hansakite, $KNa_{22}(Cl(CO_3)_2(SO_4)_9)$ and its relation to the K_2SO_4 I structure type // Acta Crystallographica. 1972. Vol. B28. P. 3614–3617.
58. Kern A. Die Rirtveldmethode. AXS Bruker Handbuch. Aus Dissertation. Heidelberder Geowissenschaftliche Abhandlungen, Band. 1998. Vol. 89. P. 323.
59. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Structural principles for minerals and inorganic compounds containing anion-centered tetrahedra. // American Mineralogist. 1999. Vol. 84. P. 1099-1106.
60. Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Williams P.A. Structural complexity and crystallization: the Ostwald sequence of phases in the $Cu_2(OH)_3Cl$ system (botallackite–atacamite–clinoatacamite) // Structural Chemistry. 2017. Vol. 28. P. 153–159.
61. Kumari M., Secco Etalo A. Metal Order-disorder transitions and solid state reaction kinektics in Na_2SO_4–K_2SO_4 system // Canad. J. Chem. 1983. Vol. 61. P. 594–598.
62. Lacroix A. Mineralogie de la France // Librairie Polytechnique, Paris, France. 1910. Vol. 4.
63. Lyoo Soo Hyun., Park Hyun Min., Chung Sujin High-temperature structure analysis of $KLiSO_4$ by neutron powder diffraction // Materials Science. Physica B-condensed Matter. 2004. Vol. 348. P. 34-41.
64. Mata J., Solans X., Calvet M.T., Molera J., Font-Bardia M. X-ray structural characterization, Raman and thermal analysis of $LiNaSO_4$. The phase diagram of the Li_2SO4-Na_2SO_4 system // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. Vol. 14. P.

65. Miyake, M., Morikawa, H., Iwai, S.I. Structure reinvestigation of the hightemperature form of K_2SO_4 // Acta Crystallographica. 1980. Vol. B36. P. 532–536.
66. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Agakhanov A.A. Lukina E. A., Avdontseva E.Y., Karpov G.A. Itelmenite, $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$, a new anhydrous sulphate mineral from the Tolbachik volcano // Mineralogical Magazine. 2018. Vol. 82. P. 1233 - 1241
67. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Nekrasova D.O., Borisov A.S., Shilovskikh V.V., Avdontseva E.Y. Glikinite, $Zn_3O(SO_4)_2$, a new anhydrous zinc oxysulfate mineral structurally based on OZn_4 tetrahedra // Mineralogical Magazine. 2020. Vol. 84 P. 563-567.
68. Nord A.G. Refinement of the Crystal Structure of Thenardite, Na_2SO_4(V) // Acta Chemica Scandinavica. 1973. Vol. 27. P. 814–822.
69. Nord A.G. Crystal structure of β-Li_2SO_4 // Acta Crystallogr. B. 1976. Vol. 32. P. 982–983.
70. Okada K., Osaka J. Structures of Potassium Sodium Sulphate // Acta Crystallographica. 1980. Vol. 36. P. 919–921.
71. O'Keeffe M., Hyde B.G. An alternative approach to crystal structures with emphasis on the arrangements of cations // Struct. Bond. 1985. Vol. 61. P. 77–144.
72. Ojima K., Nishihata Y., Sawada A. Structure of potassium sodium sulphate at temperatures from 296 K down to 15 K // Acta Crystallographica. 1995. Vol. B51. P. 287–293.
73. Palache C., Berman H., Frondel C. The System of Mineralogy Volume II. // John Wiley and Sons. 1951. P. 1837-1892.
74. Pekov I.V., Siidra O.I., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Murashko M.N., Sidorov E.G. Kaliochalcite, $KCu_2(SO_4)_2[(OH)(H_2O)]$, a new tsumcorite-group mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2014a.Vol. 26. P. 597-604.
75. Pekov I.V., Zubkova N.V. and Yapaskurt V.O. Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Savelyev D.P., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Wulffite, $K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$, and parawulffite, $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$, two new minerals from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Canadian Mineralogist. 2014b. Vol. 52. P. 699-716.
76. Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Yapaskurt V.O.,Belakovskiy D.I.,Chukanov N.V.,Lykova I.S.,Sidorov E.G. Kononovite, $NaMg(SO_4)F$, a new mineral from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2015. Vol. 27. P. 575-580.
77. Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O.,Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Shuvalovite, $K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2016. Vol. 28. P. 53-62.

78. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Dravertite, $CuMg(SO_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2017. Vol. 29. P. 323 - 330.
79. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Agakhanov A.A.,Pushcharovsky D.Y.,Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I.,Vigasina M.F.,Sidorov E.G., Britvin S.N. Cryptochalcite, $K_2Cu_5O(SO_4)_5$, and cesiodymite, $CsKCu_5O(SO_4)_5$, two new isotypic minerals and the K-Cs isomorphism in this solid-solution series // European Journal of Mineralogy. 2018. Vol. 30. P. 593-607.
80. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Nishanbaevite. Mineralogical Magazine. 2019a. IMA 2019-012. CNMNC Newsletter No. 50. P. 31.
81. Pekov I.V., Britvin S.N., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Sidorov E.G. Elasmochloite, $Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2019b. Vol. 31. P. 1025–1032.
82. Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Gurzhiy V.V., Agahanov A.A., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I., Vigasina M.F., Koshlyakova N.N., Sidorov E., Giester G. Alkali sulfates with aphthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Metathénardite, a natural high-temperature modification of Na_2SO_4 // Canadian Mineralogist. 2020a. Vol. 57(6). P. 885–901.
83. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G, Pushcharovsky D.Y. Philoxenite,$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Al_{0.5})(SO_4)_8$, a new mineral from fumarole exhalations of the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. // Notes of the Russian Mineralogical Society. 2020b. Vol. 149. P. 67-77.
84. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Britvin S.N., Turchkova A.G., Pushcharovsky D.Y. Eleomelanite, $(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // // The Canadian Mineralogist. 2020c. Vol. 58. № 5. P. 625-636.
85. Pekov, I.V., Britvin, S.N., Yapaskurt, V.O., Krivovichev, S.V., Vigasina, M.F., Sidorov, E.G. Vasilseverginite, $Cu_9O_4(AsO_4)_2(SO_4)_2$, a new fumarolic mineral with a hybrid structure containing novel anion-centered tetrahedral structural units // American Mineralogist. 2021. Vol. 106. P 633-640.

86. Petříček, V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials. 2014. Vol. 229. No. 5. P. 345-352.
87. Rasmussen S.E., Jorgensen J.E., Lundtoft B. Structures and Phase Transition of Na_2SO_4 // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 42-47.
88. Scherf C., Ivanov N.R., Su Jin Chung, Theo Hahn and Klapper H. High-temperature phase transitions and domain structures of $KLiSO_4$: studied by polarisation-optics, X-ray topography and liquid–crystal surface decoration // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2017. Vol. 232(6) P. 2016-2030.
89. Schroeder K., Kvist A. The Phase Diagram of the System Li_2SO_4 - Na_2SO_4 from Differential Thermal Analysis // Zeitschrift für Naturforschung A. 1968. Vol. 24. P. 844-847.
90. Schulz H., Zucker U., Frech R. Crystal structure of $KLiSO_4$ as a function of temperature // Acta Cryst. 1985. Vol. B41. P. 21-26.
91. Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdomtseva E.Y., Knyazev A.V., Bubnova R.S. Dobrovolskyite, $Na_4Ca(SO_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2021. Vol. 85. P. 233-241.
92. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic // Acta Crystallogr. 1976. Vol. A32. P. 751–767.
93. Shepard C.U. Aphthitalite // Treatise on Mineralogy. First edition. New Haven. 1832. Vol. 1. P. 36.
94. Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E. Alkali sulfates with aphthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. A new mineral, natroaphthitalite, and new data on belomarinaite // Canadian Mineralogist. 2020. Vol. 58(2). P. 167–181.
95. Siidra O.I., Vergasova L.P., Kretser Y.L., Polekhovsky Y.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V.Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. III. Evdokimovite, $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$ // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78. P. 1711–1724.
96. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Lukina E.A., Avdontseva E.Y., Vergasova L.P., Vlasenko N.S., Filatov S.K., Turner R., Karpov G.A. Copper oxosulphates from fumaroles of Tolbachik volcano: puninite, $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ – a new mineral species and structure refinements of kamchatkite alumoklyuchevskite // European Journal of Mineralogy. 2017. Vol. 29. P. 499-510.

97. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Lukina E.A., Depmeier W.,Bubnova R.S.,Agakhanov A.A.,Avdontseva E.Y., Filatov S.K., Kovrugin V.M. Saranchinaite, $Na_2Cu(SO_4)_2$, A New Exhalative Mineral from Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the Reversible Dehydration of Kröhnkite, $Na_2Cu(SO_4)_2(H_2O)_2$ // Mineralogical Magazine. 2018a. Vol. 82. P. 257-274.
98. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Lukina E.A., Shilovskikh V.V. Belousovite, $KZn(SO_4)Cl$, a new sulfate mineral from the Tolbachik volcano with apophyllite sheet-topology // Mineralogical Magazine. 2018b. Vol. 82. P. 1079-1088.
99. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Lukina E.A., Zaitsev A.N., Filatov S.K., Pekov I.V., Karpov G.A., Yapaskurt V.O. Hermannjahnite, $CuZn(SO_4)_2$, a new mineral with chalcocyanite derivative structure from the Naboko scoria cone of the 2012-2013 fissure eruption at Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Mineralogy and Petrology. 2018c. Vol. 112. P. 123-134.
100. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Vlasenko N.S. Koryakite, $NaKMg_2Al_2(SO_4)_6$, a new NASICON-related anhydrous sulfate mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia //Mineralogical Magazine. 2020a. Vol. 84. P. 283-287.
101. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Shilovskikh V.V. Majzlanite, $K_2Na(ZnNa)Ca(SO_4)_4$, a new anhydrous sulfate mineral with complex cation substitutions from Tolbachik volcano //Mineralogical Magazine. 2020b. Vol. 84. P. 153-158.
102. Smithson J. On a saline substance from Mount Vesuvius // Royal Society of London, Philosophical Transactions. 1813. P. 256-262.
103. Tanaka K., Naruse H., Morikawa H., Marumo F. Phase-transition process of Na_2SO_4(III) to Na_2SO_4 (I) and anharmonic thermal vibration // Acta Crystallographica Section B. 1991. Vol. B 47. P. 581–588.
104. Solans X., Calvet T.M., Martinez-Sarrion M.L., Mestres L., Bakkali A., Bocanegra E.H., Mata J., Herraiz M. Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on $LiKSO_4$: A New Phase Transition // Journal of Solid State Chemistry. 1999. V. 148. P. 316-324.
105. Vegas A. Cations in inorganic solids // Crystallogr. Rev. 2000. Vol. 7. P. 189–283.
106. Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertz D., Hack K., Müller M. Critical thermodynamic evaluation of the binary sub-systems of the core sulphate system Na_2SO_4–K_2SO_4–$MgSO_4$–$CaSO_4$ // Calphad. 2021. Vol. 72 P. 102-234.
107. Zachariasen W.H., Ziegler G.E. The crystal structure of anhydrous sodium sulfate // Zeitschrift fur Kristallographie. 1932. Vol. 81. P. 92-101.

Приложения

Приложение 1. Новые минералы - сульфаты, открытые на вулкане Толбачик с 2014 года.

Минерал	Формула	IMA №	Ссылка
Калиохальцит	$KCu_2(SO_4)_2[(OH)(H_2)]$	2013-037	Pekov et al., 2014
Паравульфит	$K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$	2013-036	
Вульфит	$K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$	2013-035	
Евдокимовит	$Tl_4(VO)_3(SO_4)5(H_2O)_5$	2013-041	Siidra et al., 2014
Бубноваит	$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$	2014-108	Gorelova et al., 2015
Кононовит	$NaMg(SO_4)F$	2013-116	Pekov et al., 2015
Ивсит	$Na_3H(SO_4)_2$	2013-138	Filatov et al., 2016
Шуваловит	$K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$	2014-057	Pekov et al., 2016
Дравертит	$CuMg(SO_4)_2$	2014-104	Pekov et al., 2017
Пунинит	$Na_2Cu_3O(SO_4)_3$	2015-012	Siidra et al., 2017
Криптохальцит	$K_2Cu_5O(SO_4)_5$	2014-106	Pekov et al., 2018
Цезиодимит	$CsKCu_5O(SO_4)_5$	2016-002	
Саранчинаит	$Na_2Cu(SO_4)_2$	2015-019	Siidra et al., 2018
Германянит	$CuZn(SO_4)_2$	2015-050	
Белоусовит	$KZn(SO_4)Cl$	2016-047	
Ительменит	$Na_4Mg_3Cu_3(SO_4)_8$	2015-047	Nazarchuk et al., 2018
Беломаринаит	$KNa(SO_4)$	2017-069a	Filatov et al., 2019
Нишанбаевит	$KAl_2O(AsO_4)(SO_4)$	2019-012	Pekov et al., 2019
Эласмохлоит	$Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$	2018-015	
Корякит	$NaKMg_2Al_2(SO_4)_6$	2018-013	Siidra et al., 2020
Натроафтиталит	$K(Na, K)_2Na(SO_4)_2$	2018-091	Shchipalkina et al., 2020
Петровит	$Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$	2018-149b	Filatov et al., 2020
Филоксенит	$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Fe^{3+}_{0.5}Al_{0.5})(SO_4)_8$	2015-108	Pekov et al., 2020
Элеомеланит	$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$	2015-118	
Метатенардит	Na_2SO_4 (пр. гр. $P6_3/mmc$)	2015-102	
Гликинит	$Zn_3O(SO_4)_2$	2018-119	Nazarchuk et al., 2020

Майзланит	$K_2Na(ZnNa)Ca(SO_4)_4$	2018-016	Siidra et al., 2020
Василсевергинит	$Cu_9O_4(AsO_4)_2(SO_4)_2$	2015-083	Pekov et al., 2021
Добровольскийт	$Na_4Ca(SO_4)_3$	2019-106	Shablinskii et al., 2021

Приложение 2. Параметры уточнения кристаллической структуры беломаринаита в центросимметричной пр. гр. *P*-3*m*1 и нецентросимметричной *P*3*m*1 при комнатной температуре.

Химическая формула по результатам уточнения	**$KNaSO_4$**	
*M*r (Молекулярный вес)	158.1	332.4
Сингония, пространственная группа	Тригональная, *P*3*m*1	Тригональная, *P*-3*m*1
Температура (K)	293	
a, *c* (Å)	5.6072(3), 7.1781(4)	5.6072(3), 7.178(3)
V (Å^3)	195.45(2)	195.45(9)
Z	2	
Излучение	Mo *K*α	
μ (мм$^{-1}$)	1.87	2.35
Дифрактометр	Bruker Kappa APEX DUO	
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы	2069, 713, 664	713, 407, 383
R_{int}	0.012	0.007
(sin θ/λ)max (Å^{-1})	0.851	0.851
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.027, 0.033, 1.95	0.048, 0.077, 5.01

Приложение 3. Координаты атомов, параметры заселенности и эквивалентные параметры атомных смещений (Å^2) для беломаринаита в центросимметричной группе *P*-3*m*1.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
Na	0	0	0.5	0.0176 (10)	1
*M*1(Na/K)	0.666667	0.333333	0.6899 (3)	0.0241 (5)	0.5/0.5
K	0	0	0	0.0357 (8)	1
S1	0.666667	0.333333	0.2383 (3)	0.0189 (4)	1
O1	0.666667	0.333333	0.0402 (14)	0.062 (3)	1
O2	0.8075	-0.8075	0.3033	0.063	1

Приложение 4. Параметры анизотропных смещений атомов (Å^2) в кристаллической структуре беломаринаита в центросимметричной группе *P*-3*m*1.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.0174 (5)	0.0174 (5)	0.035 (1)	0.0087 (2)	0	0
*M*1	0.0145 (9)	0.0145 (9)	0.031(2)	0.0072 (4)	0	0
*M*2	0.0325(8)	0.0325 (8)	0.026 (2)	0.0162 (4)	0	0
K	0.0450 (5)	0.0450 (5)	0.0204 (7)	0.0225 (2)	0	0
S1	0.0173 (7)	0.0173 (7)	0.029 (1)	0.0086 (3)	0	0
S2	0.0151 (6)	0.0151 (6)	0.0134 (9)	0.0075 (3)	0	0

O1	0.099 (5)	0.099 (5)	0.016 (3)	0.049 (3)	0	0
O2	0.045 (2)	0.045 (2)	0.023 (3)	0.023 (1)	0	0
O3	0.078 (3)	0.078 (3)	0.050 (3)	0.063 (3)	−0.005 (1)	0.005 (1)
O4	0.049 (2)	0.049 (2)	0.081 (4)	0.036 (2)	−0.019 (1)	0.019 (1)

Приложение 5. Некоторые длины связей для беломаринаита в центросимметричной группе *P*-3*m*1.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
K		*M*1 ($Na_{0.78}$ $K_{0.22}$)	
K—O3	2.842(7) × 3	*M*1—O1	2.588(10)
K—O4	2.885(7) × 3	*M*1—O3	2.816(4) × 6
K—O1	3.243(2) × 3	*M*1—O4	3.050(8) × 3
K—O2	3.254(2) × 3	$<M1–O>_{10}$	2.863
$<K–O>_{12}$	3.056	*M*2 ($K_{0.78}$ $Na_{0.22}$)	
Na		*M*2—O2	2.388(7)
Na1—O3	2.332(8) × 3	*M*2—O4	2.815(2) × 6
Na1—O4	2.355(8) × 3	*M*2—O3	3.150(5) × 3
$<Na–O>_6$	2.344	$<M2–O>_{10}$	2.873
S1—O1	1.378(10)	S2—O2	1.485(8)
S1—O4	1.446(4) × 3	S2—O3	1.458(5) × 3
$<S1–O>_4$	1.429	$<S2–O>_4$	1.465

Приложение 6. – Параметры уточнения кристаллической структуры беломаринаита в центросимметричной пр. гр. *P*-3*m*1 и нецентросимметричной *P*3*m*1 при 300 ℃.

Химическая формула по результатам уточнения	**$KNaSO_4$**	
*M*r (Молекулярный вес)	332.4	
Сингония, пространственная группа	Тригональная, *P*-3*m*1	Тригональная, *P*3*m*1
Температура (K)	573	
a, *c* (Å)	5.6914 (6), 7.370 (3)	5.6914 (10), 7.3696 (10)
V ($Å^3$)	206.73(9)	206.73(6)
Z	2	
Излучение	Mo *K*α	
μ ($мм^{-1}$)	2.22	1.77
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S	
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы	684, 221, 173	684, 285, 216
R_{int}	0.035	0.026
(sin θ/λ)max (Å-1)	0.686	0.686
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.056, 0.088, 3.73	0.050, 0.115, 4.75

Приложение 7. Координаты, эквивалентные параметры смещения атомов и заселенности для беломаринаита при 300 °C в нецентросимметричной группе *P*3*m*1.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
Na	0	0	0.533(11)	0.047(12)	1
*M*1(Na/K)	0.6666	0.3333	0.708 (5)	0.034(13)	0.95/0.05(13)
*M*2(Na/K)	0.3333	0.6666	0.312(4)	0.060(10)	0.05/0.95(13)
K	0	0	0.013(10)	0.072(6)	1
S1	0.6666	0.3333	0.256(3)	0.044(6)	1
S2	0.3333	0.6666	0.775(4)	0.036(5)	1
O1	0.6666	0.3333	0.043(9)	0.07(2)	1
O2	0.3333	0.6666	0.951(11)	0.14(4)	1
O3	0.202(4)	-0.202(4)	0.707(10)	0.12(3)	1
O4	0.814(3)	-0.814	0.311(6)	0.057(12)	1

Приложение 8. Параметры анизотропных смещений атомов (Å^2) беломаринаита при 300 °C в нецентросимметричной группе *P*3*m*1.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.041 (6)	0.041 (6)	0.006 (3)	0.021 (3)	0	0
*M*1	0.009 (10)	0.009 (10)	0.08(3)	0.004 (5)	0	0
*M*2	0.061 (8)	0.061 (8)	0.06(2)	0.030 (4)	0	0
K	0.072 (6)	0.072 (6)	0.074 (15)	0.036 (3)	0	0
S1	0.057 (8)	0.057 (8)	0.018 (8)	0.028 (4)	0	0
S2	0.020 (5)	0.020 (5)	0.066 (13)	0.010 (2)	0	0
O1	0.07 (2)	0.07 (2)	0.07 (6)	0.033 (10)	0	0
O2	0.19 (5)	0.19 (5)	0.04 (5)	0.10 (2)	0	0
O3	0.08 (2)	0.08 (2)	0.22 (7)	0.07 (2)	-0.020 (13)	0.020 (13)
O4	0.052 (12)	0.052 (12)	0.08 (2)	0.036 (13)	0.004 (9)	-0.004 (9)

Приложение 9. Некоторые длины связей для беломаринаита при 300 °C в нецентросимметричной группе *P*3*m*1.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
	K		*M*1 ($Na_{0.95}$ $K_{0.05}$)
K—O3	3.01(8) × 3	*M*1—O1	2.47(8)
K—O4	2.86(7) × 3	*M*1—O3	2.87(3) × 6
<K–O>$_6$	2.935	<*M*1–O>$_7$	2.812
		*M*2 ($K_{0.05}$ $Na_{0.95}$)	
	Na	*M*2—O2	2.66(9)
Na1—O3	2.37(6) × 3	*M*2—O4	2.852(12) × 6
Na1—O4	2.46(6) × 3	*M*2—O3	3.19(7) × 3
<Na–O>$_6$	2.415	<*M*2–O>$_{10}$	2.934
S1—O1	1.57(7)	S2—O2	1.30(9)
S1—O4	1.51(2) × 3	S2—O3	1.39(4) × 3
<S1–O>$_4$	1.525	<S2–O>$_4$	1.367

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Shorets Olga Yurievna

Thermal expansion and phase transformations of exhalation sulfates of alkali metals - minerals of the Tolbachik volcano (Kamchatka peninsula) and their synthetic analogues

Scientific specialty 1.6.4. Mineralogy, Crystallography.
Geochemistry, geochemical methods of mineral exploration

DISSERTATION
submitted for the degree of
candidate of geological and mineralogical sciences

Translation from Russian

Scientific supervisor:
Prof., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Filatov S.K.

Saint Petersburg
2022

Introduction..... 129

Chapter 1. Crystallochemistry and mineralogy of alkali metal exhalation sulfates - minerals of Tolbachik volcano (Kamchatka Peninsula) and their synthetic analogs (literature review)..... 135

1.1. Mineralogy and geology of alkali metal sulfates at Tolbachik volcano…… 135

1.2. Time and place of anhydrous K and Na sulfate sampling…… 137

1.3. Dual systems Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4 -K_2SO_4…… …… 138

1.3.1. Crystallochemistry of sulfates in system Na_2SO_4 -K_2SO_4 .....…….. 138

1.3.2. Minerals of system Na_2SO_4 -K_2SO_4 .....…….. 144

1.3.3. New sulfate mineral dobrovolskyite……. 147

1.3.4. System Li_2SO_4 -Na_2SO_4 .....……. 149

1.3.5. System Li_2SO_4 -K_2SO_4 .....…… 151

Chapter 2. Research methods.....……. 153

2.1. X-ray structural analysis of single crystals…… 153

2.2. X-ray powder diffractometry method…… 154

2.3 The method of powder thermography……. 154

2.4 Comprehensive thermal analysis…… 156

Chapter 3. New mineral belomarinaite $KNaSO_4$ - sulfate of volcanic exhalations of Tolbachik volcano …… 157

3.1.Location, morphology and physical properties of belomarinaite …… 157

3.2.X-ray phase analysis of a natural sample…… 158

3.3. Chemical composition of belomarinaite.....…… 160

3.4.Crystal structure of belomarinaite.....…….. 160

3.5. Data from thermal analysis of belomarinaite (DSC/TG).....…….. 165

3.6.Polymorphic transitions of belomarinaite $KNaSO_4$ between 20-800 °C according to single crystal X-ray diffraction data.....……. 167

3.7.Thermal phase transformations and thermal expansion of belomarinaite…… 173

Chapter 4. Synthesis, thermal phase transformations and thermal expansion of the synthetic analog of voluntate and products of its phase transformations.....…… 180

4.1 Synthesis of an analogue of the new mineral dobrovolskyite.....…… 180

4.2. Thermal transformations and thermal expansion in $Na_4Ca(SO_4)_3$…….. 181

4.3.Thermal transformations and thermal expansion in $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$…… 185

4.4 Comparison of thermal expansion of synthetic analogues of dobrovolskyite……. 188

Chapter 5. Thermal behavior of materials of the system Na_2SO_4 -K_2SO_4 …… 193

5.1. Methods for the synthesis of double sulfate systems Na_2SO_4 -K_2SO_4 , Li_2SO_4 - Na_2SO_4 and Li_2SO_4 -K_2SO_4 193

5.2. Thermal phase transformations and thermal expansion of polymorphs Na_2SO_4 …. 193

5.3. Thermal phase transformations and thermal expansion of polymorphs K_2SO_4 … 197

5.4. Thermal phase transformations and thermal expansion of double sulfates in the system Na_2SO_4 -K_2SO_4 199

5.5. Comparison of thermal behavior of sulfates in the system Na_2SO_4 -K_2SO_4 …… 212

Chapter 6. Thermal behavior of materials of the systems Li_2SO_4 -Na_2SO_4 and Li_2SO_4 - K_2SO_4 ……. 217

6.1. Thermal phase transformations and thermal expansion of polymorphs Li_2SO_4 … 217

6.2. Thermal phase transformations and thermal expansion of double sulfate in the system Li_2SO_4 -Na_2SO_4 221

6.3. Thermal phase transformations and thermal expansion of double sulfate in the system Li_2SO_4 -K_2SO_4 224

Main results..... 227

List of abbreviations and symbols..... 231

List of References..... 232

Applications..... 241

Introduction

Relevance of the topic of topic

The interest in thermal transformations of crystalline substances is due to the fact that the substance of the Earth is predominantly crystalline and one of the main parameters of its existence turns out to be temperature, in particular, this applies first of all to the zones of active volcanism. The study of mineral paragenesis of modern fluid flows in natural systems is relevant to solve the basic problems of ore genesis in connection with basaltic volcanism in terrestrial and underwater conditions, to determine the ore-bearing prospects of volcanogenic formations, as well as to study the metallogeny of island-arc systems.

The 1975-1976 Great Tolbachic Fissure Eruption (GTFE) and the 2012-2013 Tolbachic Fissure Eruption (TFE) are among the most studied eruptions among the approximately 500 surface volcanoes on Earth (Vergasova and Filatov, 1993; Vergasova and Filatov, 2012; Vergasova and Filatov, 2016; Vergasova et al, 2017; Filatov et al., 2015; Filatov et al., 2018; Pekov et al., 2020; et al.). Active fumaroles activity on lava flows and slag cones, which began at the end of the Great Tolbachic fissure eruption (Great Tolbachic fissure eruption, 1984), is characterized by extensive development of temperature heterogeneities, significant transformation of erupted rocks under the influence of fumaroles gases and formation of diverse mineral phases and ore clusters in the areas of volcanic gas effluent over a wide temperature range. The study of volcanic exhalation minerals is fundamental and is an integral part of the study of such geological phenomena as volcanic eruptions.

One of the main tasks of studies of eruptive processes is to study the composition of the volatile components of magma and magmatic gases. The great diversity of anions, cations, and their complexes in the volcanic gases of these eruptions led to a variety of mineral phases. This has been the subject of many monographs and review articles, in particular ((Volyntsev et al., 1978; Big Crack Tolbachinsky Eruption, 1984; Markhinin, 1980; Filatov et al., 1992; Krivovichev and Filatov, 2001; Pekov et al., 2020; and others).

The availability of the collection of mineral phases of volcanic exhalations compared to volcanic gas sampling provides more informative material for studying the transfer of matter by volcanic gases.

The present work is devoted to one class of minerals - sulfates, mainly of alkali metals, because only for the last 8 years at the volcano Tolbachik discovered more than 20 new minerals of sulfates. As is well known, among sulfates, Na and K sulfates are the most common in nature (sodium clark - 2.64 at%, potassium - 1.42 at% for lithium, 0.004 at%) (Clarke, Washington, 1924).

Measurements of both the electrical and thermal properties of these systems have attracted the attention of many authors as they are proposed as potential electrolytes for detector applications (Heed et al., 1977; Imanaka et al., 1985).

An essential part of the dissertation work is devoted to the subject of thermal deformations of minerals of volcanic exhalations and their synthetic analogues. The main method of studying minerals under conditions of variable temperature is thermo- X-ray diffraction. Exactly this method is used by us to study thermal expansion and phase transformations of sulfates of alkali metals.

As already mentioned, studies of GTFE and TFE products made these eruptions the most informative concerning the study of volcanic exhalation minerals and allowed us to make some generalizations in the field of exhalation minerals, in particular sulfate minerals. The pioneering works in this field were carried out by volcanologists-crystallochemists of Leningrad (St. Petersburg) State University (headed by Prof. S.K. Filatova) and mineralogists of the Institute of Volcanology later Institute of Volcanology and Seismology (headed by Dr. L.P. Vergasova), which led to the following results:

- genetic group of minerals of volcanic exhalations was introduced (Vergasova and Filatov, 1993);
- the crystallochemistry of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered tetrahedrons was generalized and systematized (Krivovichev and Filatov, 2001);
- about 150 minerals of volcanic exhalations were characterized, and about 50 new mineral species were discovered (Vergasova and Filatov, 2012; 2016; Vergasova et al., 2022).

Subsequently, the group of Professor of Moscow State University, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Igor Viktorovich Pekov joined the studies of minerals from volcanic exgalations of the Tolbachinsky dale. Igor Viktorovich Pekov. The results of the mineralogical-volcanological studies of MSU were enriched by the crystallochemical group of Academician Dmitry Yuryevich Pushcharovsky, who joined these works.

Later on, the group of SPbSU professor, Dr. Oleg Iohannesovich Sijdra and associate professor, Dr. Eugene Vasilievich Nazarchuk also joined the research on Tolbachik volcano. A significant contribution to the crystallochemical studies of new mineral species of GTFE and TFE was made also by other structural scientists of SPbSU: professor, corresponding member of RAS, Dr. Sergey Vladimirovich Krivovichev and professor, Dr. Sergey Nikolaevich Britvin and others. We can also note the emergence of a new youth group of volcanologists-crystallochemists A.P. Shablinsky. The group of volcanologists from the Mineralogy Laboratory of the Institute of Mineralogy of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences and the Crystallography Department of St. Petersburg State University, candidate of geological sciences E.S. Zhitova, is gaining momentum.

As a result, the number of new mineral species of exhalation minerals in the products of the Tolbachinsky eruption exceeded the first hundred. The key to the success in the study of volcanic exhalation minerals in the Tolbachinsky lobe was more than 40 years of collaboration between mineralogists-volcanologists of the Institute of Volcanology and Seismology (L.P. Vergasova and others) and crystallochemists of SPbSU (S.K. Filatov and others).

Objective

The main purpose of this work was to study the crystallochemistry and mineralogy of a number of sulfates of alkali metals.

Research goals:

1. Characterization of the new mineral belomarinaite (clarification of the crystal structure, determination of the chemical composition, etc.).

2. Study of the structural thermal behavior of belomarinite: detection of polymorphic transitions and new polymorphs, determination of their crystal structure, thermal expansion coefficients, characterization of expansion anisotropy.

3 Study of thermal behavior of phases of systems Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4, Li_2SO_4-K_2SO_4 and, some phases of the system Na_2SO_4-$CaSO_4$: detection of phase transitions and determination of thermal expansion coefficients, characteristics of expansion anisotropy.

4. Synthesis of an analogue of a new mineral type of volunteer, study of its thermal behavior and determination of thermal expansion coefficients of its decomposition products.

Scientific novelty

As a result of the conducted research the new mineral belomarinaite was discovered, a new polymorphic modification of belomarinaite (*P*-3*m*1) and its synthetic analog dobrovolskyite ($P6_3$/mmc) were discovered, the thermal expansion of 18 sulfates and solid solutions of Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4, Li_2SO_4-K_2SO_4, the database on the crystal structures and thermal expansion of crystal phase. The systematic use of the term method allowed us to identify several new polymorphic modifications in the studied systems.

Theoretical and practical significance

The obtained structural data on the new mineral species are included in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) and can be used to supplement the information on mineral associations. The obtained data on the thermal expansion of more than 18 compounds and solid solutions will allow to complete the database of thermal expansion coefficients.

Methods of research

The main methods of research were:

1. X-ray diffraction methods including X-ray structural analysis of mono- and polycrystals. X-ray structural analysis of monocrystals was performed on Bruker Smart Apex and Bruker Kappa Apex Duo single-crystal diffractometers. SHELX and Jana 2006 software packages were used to solve and refine crystal structures. Powder radiography was performed on a Rigaku Miniflex II diffractometer.
2. thermo- X-ray diffraction of polycrystals. Powder thermography was performed on a Rigaku Ultima IV diffractometer.

The optical constants of the mineral were measured by traditional methods accepted in mineralogy.

4. Methods of thermal analysis (DSC and TG).

Protected Provisions:

1. Phases of the systems Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4-K_2SO_4 have low-temperature and high-temperature modifications. With the exception of the Li-containing phases (Li_2SO_4 and $LiNaSO_4$), the high-temperature polymorphs belong to the hexagonal crystal structure (sp. gr. $P6_3/mmc$). The same high-temperature polymorph was found in the synthetic analog dobrovolskyite.

2. A new mineral species belomarinaite $KNaSO_4$ was discovered. Deciphering of its crystal structure at room temperature showed that belomarinaite crystallizes in noncentrosymmetric sp. gr. $P3m1$, which distinguishes it from two neighboring natural members of the series Na_2SO_4-K_2SO_4 aftitalite and natroaftitalite.

3. Clarification of the crystal structure of belomarinait at elevated temperatures showed: when heated, belomarinait undergoes two reversible polymorphic transformations due to the orderless Na and K processes, resulting in a hexagonal structure at temperatures above 470 ºC.

4. On the basis of powder thermo- X-ray diffraction of the synthetic analogue of dobrovolskyite it was found that its superstructure (3a×3b×3c) disappears with increasing temperature (at 300 ºC) relative to belomarinaite, dobrovolskyite decomposes to form glauberite $Na_2Ca(SO_4)_2$ and solid solution $P6_3/mmc$-phase $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ depleted in sodium as compared to dobrovolskyite. Above 530ºC solid solution is gradually enriched with sodium, the glauberite phase disappears, anhydrite $CaSO_4$ appears. Above 720ºC a new hexagonal $P6_3/mmc$-polymorph - solid solution of $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$.

Author's **personal contribution**

The author participated in two expeditions to the active volcano Tolbachik (Kamchatka Peninsula), sampling products of volcanic exhalations, the discovery in the sample taken earlier by M.G. and A.B. Belousov of a new mineral belomarinite and its studies. She carried out a large number of syntheses of polycrystalline samples, performed X-ray phase analysis of all samples, obtained arrays of single crystal X-ray diffraction data, she participated in the deciphering of the crystal structure of the new mineral belomarinite. The author participated in the problem statement for thermo- X-ray diffraction measurements, their processing and interpretation, DSC and TG. About 800 diffractograms taken at different temperatures were quantitatively processed, the results are presented graphically. Thermal behavior of chemical compounds and solid solutions was studied.

Scope and the structure of the thesis

The dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a reference list of 107 titles, and appendices. The thesis is presented on 119 pages. Including 57 tables and 57 figures.

The first chapter provides a review of the literature: the phase diagrams and crystal structures of sulfates of alkali metals in the systems Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4, Li_2SO_4-K_2SO_4 and Na_2SO_4-$CaSO_4$, minerals formed in the system Na_2SO_4-K_2SO_4. In addition, the first chapter provides data on the new mineral species dobrovolskyite because this work was carried out the synthesis and study of its thermal expansion.

The second chapter describes the main methods of experimental research, in particular the method of thermography. It is appropriate to mention that in this dissertation research a non-standard method of thermography is widely used. Many radiographic surveys were carried out not only to determine the phase relations in minerals and their thermal expansion, but also to perform a model synthesis of the monomineral composition of the phases. This will be discussed in more detail in Chapter 5.

Chapters 3-6 concentrate the main results of the work. The material of the thesis includes synthesis, study of thermal expansion of alkali metal sulfates and their phase relations and study of a new mineral species.

Testing of the results

The results of the work are presented in five articles - one in Mineralogical Magazine, three in Journal of Physics and Chemistry of Glass, one in Journal of Volcanology and Seismology and reported at international, Russian and youth conferences in 5 oral reports and a number of posters (10 conferences in total): XVI Youth Scientific and Practical Conference "Modern Research in Geology". St. Petersburg, October 26 - 28, 2018; XVII All-Russian youth scientific conference with

elements of scientific school - "Functional materials: synthesis, properties, application." St. Petersburg, December 4-6, 2018; XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction AND Spectroscopy of Minerals. Dedicated to the memory of Academician E. S. Fedorov. Apatity, July 1-5, 2019; scientific readings dedicated to the 70th anniversary of the Department of Crystallography and Crystallochemistry of the Geological Faculty of Moscow State University "Crystallochemistry in Space and Time". Moscow, 2019; XVII Youth Conference of the IHS RAS. St. Petersburg, December 5-6, 2019; IV Conference and School for Young Scientists Thermo-Rentgenography and Radiography of Nanomaterials (TRRN-4)". St. Petersburg, October 19-21, 2020; IUCr High-Opressure Workshop. Novosibirsk, February 1-6, 2021; X National Crystallochemical Conference. Elbrus, July 5-9, 2021; Second International Symposium "Chemistry for Biology, Medicine, Ecology and Agriculture" St. Petersburg, December 6-8, 2021.

Acknowledgements

The author expresses his sincere gratitude to Professor S.K. Filatov, for providing the topic, guidance, and advice to his supervisor.

The author is deeply grateful to R.S. Bubnova, Head of the RAS Laboratory structure of chemical oxide, for her comprehensive support, advice, and invaluable contribution to this work. Sincere gratitude to L.P. Vergasova for her training in the mineralogy of volcanic exfoliations, M.G. Krzhizhanovskaya, V.A. Firsova, A.P. Shablinsky, S.N. Volkov, and all the staff of the Laboratory of the structure of chemical oxide RAS and the Department of Crystallography of the SPbSU, who contributed to the fulfillment of this work. The author expresses special gratitude to her parents, Yury Viktorovich Saprykin and Tatiana Ivanovna Saprykina, and her husband Kondrat Sergeevich Shorets, without whom this work would not have been possible.

This work was supported by RFBR grants 19-35-90094 and 18-29-12106 and by grant 22-13-00317 from the Russian Science Foundation.

Chapter 1. Crystallochemistry and mineralogy of alkali metal exhalation sulfates - minerals of Tolbachik volcano (Kamchatka Peninsula) and their synthetic analogs (literature review)

Since a new sulfate mineral species was discovered while performing this work, a brief review of the crystallochemistry and mineralogy of alkali metal sulfates was given in the first chapter to determine its place among other sulfates. Particular attention was paid to the phase relations in the double system Na_2SO_4 -K_2SO_4 and the minerals formed in it.

The first chapter describes the crystal structure of the phases studied in this work. The systematics of these structures is based on how SO_4 tetrahedrons, are combined with other polyhedrons. A review on sulfates (Hawthorne, et al., 2000) identified structures based on the type of association of tetrahedrons SO_4 with octahedrons of 2 and 3 valent cations:

- structures with unbound tetrahedrons SO_4

-structures with island heteropolyhedron clusters, chain structures of tetrahedrons SO_4 and octahedrons

- layered structures of tetrahedrons SO_4 and octahedrons

- framework structures of tetrahedrons SO_4 and octahedrons.

The following describes the structures that refer to the dual systems Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4-K_2SO_4, as well as the mineral voluntarily $Na_4Ca(SO_4)_3$ and its structure as this work was performed synthesis of this sulfate and studied its thermal behavior.

1.1. Mineralogy and Geology of Alkali Metal Sulfates at Tolbachik Volcano

The study of mineral paragenesis of modern fluid flows in natural systems is relevant for solving basic problems of ore genesis in connection with basalt volcanism in terrestrial and underwater conditions, determining the ore-bearing prospects of volcanogenic formations, as well as studying the metallogeny of island-arc systems.

As already mentioned, a large variety of sulfates was found on Tolbachik volcano. A special place among them is occupied by anhydrous and aqueous sulfates, among which there are many sulfates of alkali metals. Over the last 8 years, more than 20 new mineral types of sulfates have been discovered, primarily Na and K (application 1).

Active fumaroles activity on lava flows and slag cones, which began at the end of the Great Tolbachik Fissure Eruption (GTFE, 1984) (GTFE, from 15 September 1975 on the North Gap (NG) and from 10 December 1976 on the on the Southern Break (SB)) is characterized by wide development of temperature inhomogeneities, significant transformation of eruptive rocks under the influence of

fumaroles gases and formation of various mineral formations and ore clusters in the areas of surface gas discharge over a wide temperature range.

Regime observations of chemical and mineral compositions of deposits of volcanic exgalations on lava flows and slag cones GTFE allowed us to reveal, in our opinion, a number of interesting moments, to one of which we refer anomalously high content of alkali metals, and in particular potassium. A vivid example of that is precipitation of potassium-sodium compounds of anhydrous copper sulfates with additional anions (for example, euchlorine), double salts of NaCl-KCl type (natrogalite and sylvinogalite) and Na_2SO_4-K_2SO_4 (mineral group aftitalite). The potassium content is often commensurate with sodium content and even exceeds it (Filatov and Vergasova, 2002).

In the post-eruptive process, sodium and potassium are the most mobile among the petrogenic elements and are carried out by fumaroles gases in the first place.

At the early stage of the post-eruptive activity of the Northern GTFE break, a distinct spatial isolation of sulfate and halide mineral deposits is observed. The former are confined mainly only to cone structures; the latter are confined to lava flows and the cone itself. The most soluble in mag me are haloid gases, less - sulfurous and even less - carbon acid gases. The behavior of the volatile components of magma during volcanic eruptions depends directly on the solubility of gases in the magmatic melt (Belousov et. al., 2015).

According to (Menyaylov et al., 1980), less soluble gases enriched the exhalations of the explosive phase of the eruption during GTFE, and more soluble gases were trapped in the magmatic melt and enriched the exhalations associated with fumaroles on flows and exhalations of fumaroles in the postmagma activity stage. Most of the volatile components of magma are sorbed by pyroclastic from the eruptive cloud during the explosive phase of the eruption and are buried in the sub slag structures, and are actively involved in mineral-forming processes during the cooling stage of the cones.

The study of the solid products of volcanic exhalations is an essential addition to the characterization of volcanic gases.

At the beginning of the explosive-effusive stage of the eruption within the SB GTFE lava field, the composition of the fumaroles minerals was predominantly halide, as at SB GTFE. During the outpouring of subsequent portions of the lava flows (especially since the end of December 1975), the tendency to enrich the deposits from the gases with compounds containing sulfur was manifested. The frequency of occurrence and thickness of aftitolite deposits increased. The revealed tendency is consistent with the data on the composition of gases: from the end of December 1975, there was a sharp increase in the fraction of SO_2 and H_2S.

Typical SB and NG fumarole minerals include halite, sylvin, and aftitalite. Halite and sylvin are equally frequent in SP and SP, while aftitalite was deposited in incomparably greater amounts in

SP. That is, there is a tendency of increasing the alkalinity of gas deposits from SB to NG, apparently reflecting the different alkalinity of the two types of basalt: magnesian with moderate alkalinity on SP and subalkaline aluminous on SB (Volynets et al., 1978). Consequently, the composition of the melt is a factor that can probably be used to explain the different alkalinity of the newly formed phases from the SP and SP gases.

Against the background of increasing alkalinity of eruptive rocks from SB to NG, variations in the frequency of occurrence of halite, mixtures of halite with sylvin and aftitolite were observed. Significant variations began with the appearance of intermediate composition basalts at the end of SB and at the beginning of SB. Along with alkali metal chlorides, monomineral halite deposits appear, sometimes in significant quantities. Deposition of significant amounts of aphthitite preceded and coincided with the beginning of a sharp intensification of explosive and effusive activity in the SB in March-April 1976. The above facts, as well as the fact that copper minerals appeared before the eruption of the Second Cone, show that volcanic effusions are sensitive to the dynamics of the volcanic process.

1.2. Time and place of anhydrous K and Na sulfate sampling

In 2019 and 2021, the author of this dissertation participated in expeditions to Tolbachik Volcano. During these expeditions, the mineral letonite $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4\times2H_2O$ was first discovered in Kamchatka, Tolbachik Volcano, the second slag cone of the Northern GTFE break, 100 meters from the Yadovaya fumarole. The mineral was sampled at 100-150 ºC. In contrast to the usual prismatic aggregates of pale blue to greenish-blue color, the samples we sampled are bluish crusts up to 2 mm thick, up to several tens of cm^2 in area. The expeditions also discovered a number of rare minerals: cyanochroite, chlorothionite, mirabillite (large crystals), etc.

Belomarinaite samples were collected from fumarole deposits of lava flows of the effusive-explosive phase of the SB GTFE and TFE, and at the end of the eruptive cycle within the crater zones of the SP GTFE and the Olympic breakthrough.

At the Olimpiysky break, anhydrous Na, K sulfates framed in significant amounts the heated (~500 ℃) cracks within the apical part of the cone, near the lava outpouring channel, and in the incrustations of the gas box (Vergasova, 1977).

At GTFE finds of anhydrous sulfates Na, K was established in 1977. At the Second Cone of the Northern Break. In 1977, newly formed mineral phases of exhalations were found under a clump that overlapped a fissure near the Copper fumarole (Menyaylov et al., 1980).The temperature of the fissure under the clump at the opening was 240 ℃. In the section of mineral phases beneath the block,

anhydrous Na and K sulfates occupied the position of its highest-temperature part, consisting of deposits of dendrite-like translucent crystals of white color.

In 1981, Na and K sulfates were found in the fumarole deposits near the western wall of the graben-like dip of the cone section, i.e., lower (2-3 m) on the hypsometric level from the site of the "Copper" fumarole. Sulfates were sampled from the rock walls framing the red glow outcrop (~ 500 ℃. Deposits from the gases were soft plaques of white color with a faint greenish tint. Chemical analysis (in % wt%): Na_2O 18.90, K_2O 32.88, CaO 0.38, MgO 0.16, CuO 0.31, ZnO 1.17, PbO 0.35, SO_3 47.14. Sum 101.29. Water was not determined.

The Tol-4 sample at the South Gap was also sampled in 1976 near a red glow fissure in the cinder-flake cover on the surface of one of the lava flows.

In 2012-2013, the Fracture Tolbachinsky eruption occurred within the southern Tolbachinsky regional cinder cone zone named after the 50th anniversary (Samoilenko et al., 2012). In the winter of 2013, a sample of Na, K sulfates from gas deposits in the ceiling part of the lava tube (at a height of more than 2 m) from the surface of the red-hot liquid lava flow with a temperature of 1024 ℃ was collected by Belousov A.B. and M.G. on the lava flow of the Tolbachic field at a distance of 2 km from the cone. It was this sample that led to the discovery of a new mineral species of belomarinaite.

1.3. Dual Systems Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4 -K_2SO_4

1.3.1. Crystallochemistry of sulfates in system Na_2SO_4-K_2SO_4

The system Na_2SO_4-K_2SO_4 was first constructed in (Eysel, 1973) and refined several times (Figure 1).

The most recent version of 2021. (Yazhenskikh et al., 2021) presents a phase diagram of the system Na_2SO_4-K_2SO_4 (Figure 2), which reflects the predecessor data, also provides tables that compile some original and literature thermodynamic data.

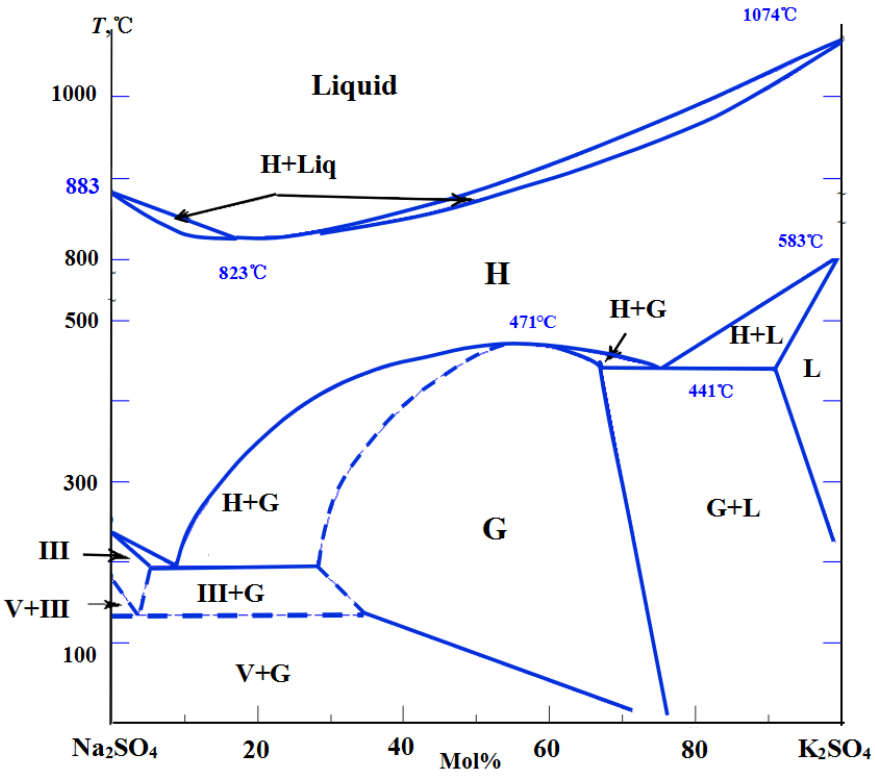

Figure 1. Phase diagram of the system Na_2SO_4-K_2SO_4 (Eysel, 1973). H is a hexagonal solid solution. (*P*6$_3$*/mmc*), L-LT modification of K_2SO_4 *(Pmcn*), G- structural type of aftitalite (glaserite) (*P-3m1*), III-Na_2SO_4*(Cmcm*), Na_2SO_4 (V) structural type of tenardite (*Fddd*).

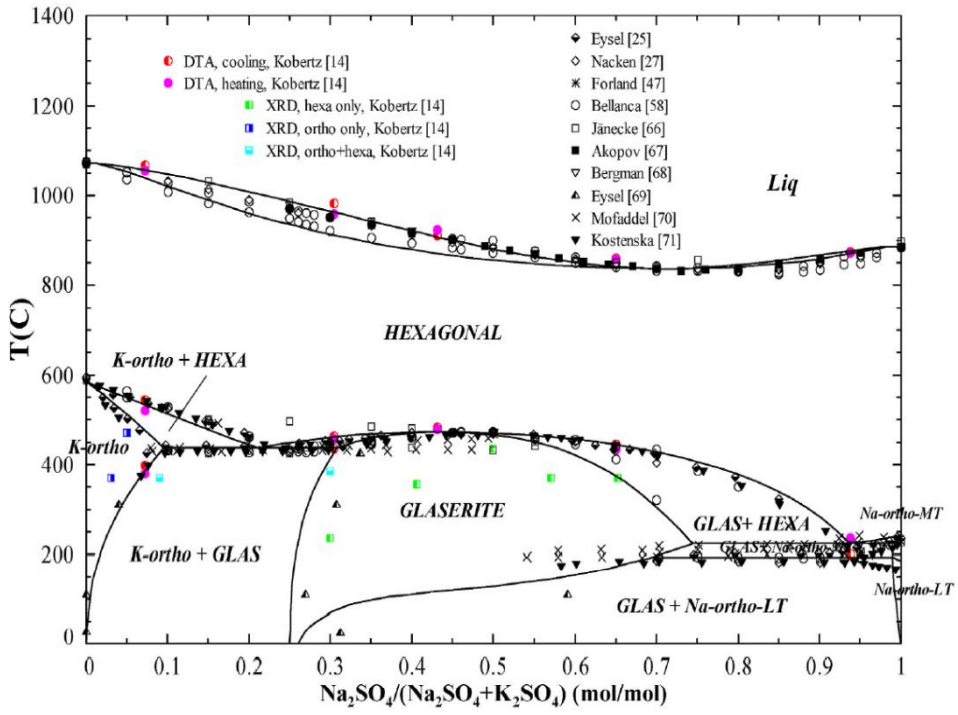

Figure 2. Phase diagram of the system Na_2SO_4-K_2SO_4 (Yazhenskikh et al., 2021).

There are nine known phases in the system as of 2022:

Na_2SO_4 . Among synthetic compounds, there are five polymorphs of Na_2SO_4 , traditionally referred to in the literature as phases I-V. Na_2SO_4 phase V occurs naturally as the mineral tenardite (space group (sp. gr.) *Fddd* a = 5.8596(5), b = 12.3044(12), c = 9.817(1) Å, V = 707.79 $Å^3$ (Nord, 1973)).

Na_2SO_4 phase I is the high-temperature modification (HT) of Na_2SO_4 occurs naturally as the mineral metathenardite (sp. gr. *P6₃/mmc* a = 5.39357(13), c = 7.24651(22), V = 182.56 $Å^3$ (Rasmussen et al., 1996)). When Na_2SO_4 (I) is cooled at about 239 °C in the absence of moisture, metastable Na_2SO_4 phase III (sp. gr. *Cmcm* a = 5.63041(21), b = 9.04343(34), c = 7.03771(24) Å, V = 358.35 $Å^3$ (Rasmussen et al., 1996)) is obtained, which can be stored at room temperature in a completely dry state for some time.

The phases Na_2SO_4 (II) and Na_2SO_4 (IV) are metastable. At 200-240 °C, sodium sulfate undergoes a series of phase transitions, which are affected by many factors of sample preparation. Therefore, descriptions of the existence and production of phases II and IV vary in the literature. In (Rasmussen et al., 1996), phase Na_2SO_4 (II) (sp. gr. *Pbnm* a = 5.30991(22), b = 9.46928(38), c = 7.1436(29) Å, V = 359.19 $Å^3$ is formed when phase I cools at 230 °C and further cooling at 220 °C converts to phase III. Thus phase II exists only in a short temperature interval of the order of 10 °C. The same article suggests the existence of phase IV, but no structural data on this phase have been found in the literature.

The structure of V phase Na_2SO_4 is first mentioned in (Zachariasen, Ziegler, 1932). In this structure, the isolated SO_4^{2-} tetrahedrons are linked by Na cations having a distorted octahedral coordination (Figure 3 d). Since the Na-O bonds are much weaker than the S-O bonds, the Na octahedrons cannot be included in the mixed complex. Thus, in spite of the fact that the Na-octahedrons are connected by faces in three directions and unite the [SO_4]-tetrahedrons connected to them by vertices and edges, this structure belongs to the category of island structures (Pushcharovsky, 2020).

The structures of the three polymorphic modifications (I, II, and III) have been described in detail in (Rasmussen et al., 1996). As it is typical for the studied sulfates the structures consist of isolated tetrahedrons SO_4^{2-} , which alternate with Na polyhedrons. Figure 3 a-c shows that in the structures of all three phases the arrangement of tetrahedrons SO_4^{2-} and Na atoms is similar. The difference is that the tetrahedrons are tilted in different directions and the Na atoms are shifted. For WT phase I, the sulfate groups are disordered and there are 12 partially occupied positions for the oxygen atoms associated with the sulfur atom. These tetrahedrons are ordered at the transition to phase II. The spatial groups of phases I, II, and III have a group-subgroup relationship. *Cmcm* (III) is a subgroup of group *P6₃/mmc* (I) and *Pbnm* (II) is a subgroup of group *Cmcm* (III).

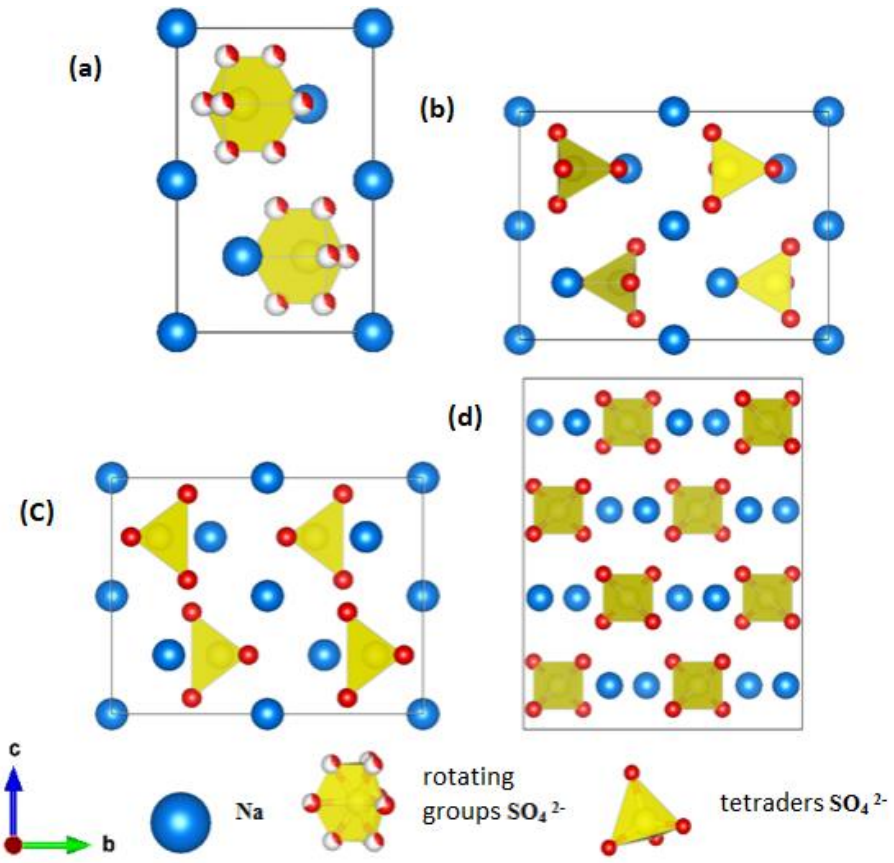

Figure 3. Structures Na_2SO_4: (a) phase I, (b) phase II, (c) phase III, (d) phase V in *cb* projection. Drawn from data (Rasmussen et al., 1996).

Since the structures of the double sulfates of the system Na_2SO_4-K_2SO_4 are similar, they will be compared relative to each other.

$K(Na, K)_2 Na(SO_4)_2$. The idealized formula $KNa_3(SO_4)_2$ it will be used in the following text. It occurs naturally as the mineral natroaftitalite (sp. gr. *P*-3*m*1, *a* = 5.6014(3), *c* = 7.1507(5) Å, *V* = 194.30(2) $Å^3$ (Shchipalkina et al., 2020)).

An analogue of natroaftitalite was synthesized by Hilmi and described with the idealized formula $KNa_3(SO_4)_2$ (1953; JCPDS-ICDD, #20-0926) but then this phase was not well studied, in particular the crystal structure was not determined. The structure was first described on a natural sample of the mineral natroaftitalite in (Shchipalkina et al., 2020). Sulfate $KNa_3(SO_4)_2$ crystallizes in trigonal crystal system. This structure is based on tetrahedrons SO_4, the space between which is filled with a framework consisting of Na and K cations (Figure 4a).

$NaKSO_4$. In nature it is found as a mineral belomarinaite (sp. gr *P*3*m*1, *a* = 5.6072(3), *c* = 7.1781(4) Å, *V* = 195.45(2) $Å^3$ (Okada, Osaka, 1980)). As mentioned above, the structure of $NaKSO_4$ was first described on a synthetic sample in (Okada, Osaka, 1980) and refined on a

natural sample (Filatov et al., 2019) with the author of this paper (Figure 4 b). For a detailed description of the structure, see Chapter 3.

$(K,Na)_3NaSO_4$. The idealized formula $K_3Na(SO_4)_2$ it will be used in the following text. It occurs naturally as the mineral aftitalite (sp. gr. *P*-3*m*1, *a* = 5.6801(6) Å, *c* = 7.309(3) Å, *V* = 204.22 $Å^3$ (Okada, Osaka, 1980)).

The structure was originally determined in (Gossner, 1928) and later refined in (Bellanca, 1943). The structure of a synthetic analogue of aftitalite was solved in the work (Okada, Osaka, 1980). Later, it was found that there are a large number of substances isostructured to aftitalite, including a new mineral natroaftitalite. This structure is based on tetrahedrons SO_4, the space between which is filled with a framework consisting of Na and K cations. $K_3Na(SO_4)_2$ due to the presence of the inversion center there is one independent Na position and two K positions of different multiplicity (Figure 4 c).

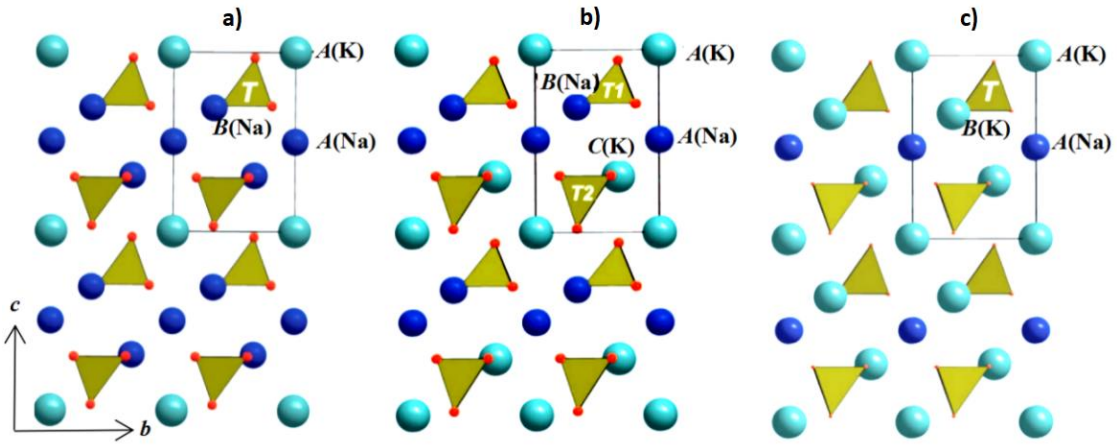

Figure 4. Structures of (a) $K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$ (*P*-3*m*1), (b) $KNaSO_4$ (*P*3*m*1), (c) K_3NaSO_4 (*P*-3*m*1). Constructed from (Okada, Osaka, 1980; Filatov et al., 2019; Shchipalkina et al., 2020).

According to (Gorelova et al., 2016) the sulfates of the aftitalite-like structure can be described in terms of cation packings (O'Keeffe and Hyde, 1985; Krivovichev and Filatov, 1999; Vegas, 2000; Krivovichev, 2017). The cations in the crystal structures $KNa_3(SO_4)_2$, $KNaSO_4$ and $K_3Na(SO_4)_2$ form a three-dimensional pseudo-dense packing. Three hexagonal densely packed layers are designated as A, B, C. In a unit cell four layers of cations are stacked along *c-axis* in ABAC sequence. Two geometrically identical layers A contain different cations. In contrast to the crystal structure of aftitalite, where the sequence of cations can be written as A [K]- B[K]- A[Na]-C[K] (figure 4 c), in $KNaSO_4$ the sequence of cations follows A [K]- B[Na]- A[Na]-C[K] (figure 4 b). The structure of natroaftitalite differs from aftitalite by predominance of Na over K in position B and hence the sequence of cations in natroaftitalite looks like - A [K]- B[Na]- A[Na]-C[Na] (figure

4 a). Thus, K sulfates$_3$ $Na(SO_4)_2$ and $KNa_3(SO_4)_2$ differ from $KNaSO_4$ in Na:K ratio, spatial group and type of cation ordering. Sulfate $KNaSO_4$, which has an intermediate Na:K ratio, is a fully ordered substance in the series of aftitalite-like sulfates.

K_2SO_4 . Two polymorphs are known for potassium sulfate. The HT phase occurs in nature as the mineral arcanite (sp. gr *Pmcn*, a = 5.927(4), b = 10.318(4), c = 7.882(4) Å, V = 482.02 Å^3 (Arnold et al. 1981)). At temperatures above 584° C, a polymorphic transition to the BT phase occurs (sp. gr. *P6$_3$/mmc*, a = 5.89(4), c = 8.118(4) Å, V = 242.9 Å^3 (Arnold et al. 1981)).

The structure of the HT phase K_2SO_4 is based on SO_4 tetrahedrons. The K atoms have two non-equivalent positions K1 and K2, which differ in their surroundings (for K1- surrounded by 10 oxygen atoms, for K2- surrounded by 9 oxygen atoms) (Figure 5 b).

The high-temperature modification isostructural to phase I Na_2SO_4. In this structure, the sulfate groups are also disordered (Figure 5a).

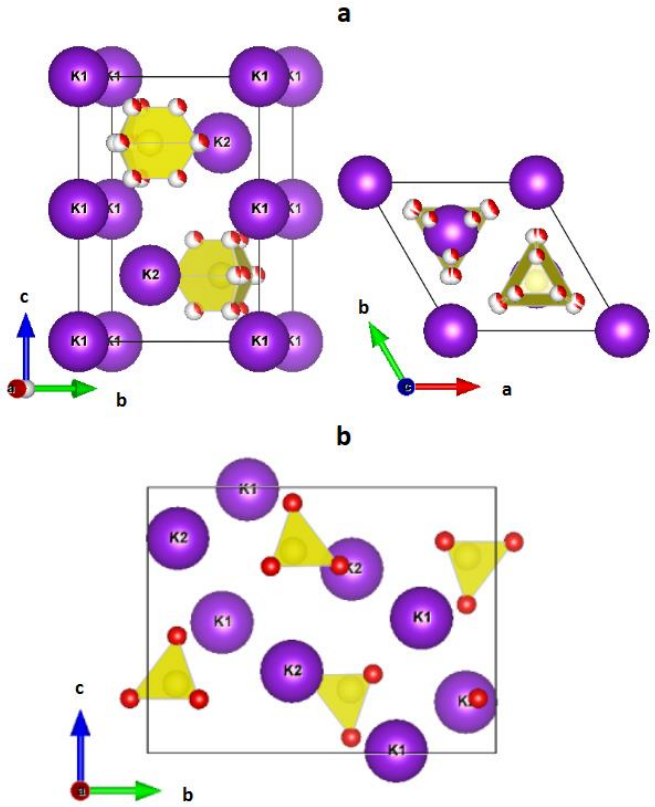

Figure 5. Crystal structures K_2SO_4: (a) HT phase in the *cb* and *ab* projections, (b) low-temperature phase in the *cb* projection. Plotted from data (Ojima et al., 1995).

In the system Na_2SO_4 -K_2SO_4 above 239º C for Na_2SO_4 and 583 °C for K_2SO_4 a series of continuous solid solutions based on the high temperature modification of Na_2SO_4 and K_2SO_4 (sp. gr. *P*6_3*/mmc*) form. With decreasing temperature in the Na-enriched part, the solid solutions decay; and in the central part, there is a polymorphic transition with decreasing symmetry (there are solid solutions based on aftitalite (glaserite)); on the potassium sulfate side, the solid solutions decay. Two phases - $KNa_3(SO_4)_2$ and $NaKSO_4$ - remain unselected on the diagram.

In addition to synthetic phases, 6 minerals are known in the system: tenardite (Na_2SO_4) (Casaseca, 1826), metathenardite (high-temperature modification of Na_2SO_4) (Pekov et al., 2020), arcanite (K_2SO_4) (Haidinger, 1845), aftitalite (glaserite) ($(K,Na)_3NaSO_4$) (Gossner B. 1928), natroaftitalite ($K,Na_3(SO_4)_2$) (Shchipalkina et al., 2020) and belomarinaite ($KNaSO_4$) (Filatov et al., 2019). Three minerals in this system were discovered only recently.

1.3.2. Minerals of system Na_2SO_4 -K_2SO_4

Most natural sulfates are of sedimentary origin. They form lake sediments as well as chemical marine sediments. Sulfates are formed under oxidizing conditions. Some natural sulfates are exogenous formations occurring in oxidation zones of sulfide deposits, weathering crusts, or as chemogenic deposits of water basins. This section briefly describes all the minerals known in the Na_2SO_4 -K_2SO_4 system and a description of the new mineral dobrovolskyite $Na_4Ca(SO_4)_3$.

Tenardite Na_2SO_4. Tenardite, was discovered in 1826 in Spain (Casaseca, 1826) and named after the french chemist L. Tenard. It crystallizes in the form of transparent crystals, having a tabular form; twin intergrowths are characteristic. It forms patches, crystalline crusts and efflorescences. Readily soluble in water. In humid conditions, it gradually transforms into mirabilite (Na_2SO_4 -$10H_2O$). The main physical properties are presented in Table 1.

Table 1. Physical properties of tenardite. According to (Casaseca, 1826).

Physical properties	
Color	Colorless, white, grayish, yellowish, yellowish-white, reddish, brownish
The color of the line	White
Shine	Glass, resinous
Transparency	Transparent, translucent
Hardness	2,5-3
Spiciness	Perfect by {010}
The Fracture	Rough, jagged

The structure of tenardite was deciphered in 1932 (Zachariasen and Ziegler, 1932). The structure is described in more detail above. Typical mineral of evaporites, where it is found together with mirabilite (Na_2SO_4-$10H_2O$), halite (NaCl), gypsum ($CaSO_4$-$2H_2O$), astrachanite ($Na_2Mg(SO_4)_2$-$4(H_2O)$).

Metathenardite Na_2SO_4 . High-temperature hexagonal modification of tenardite. Discovered in 2016 by Pekov et al. at the second cinder cone of Tolbachik volcano (Pekov et al., 2020). The name metathenardite was given in 1905 by Alfred Lacroix to the hexagonal high-temperature modification Na_2SO_4 found in hot fumarolic deposits, but this modification quickly transformed into tenardite after cooling (Lacroix, 1910).

Metathenardite crystals were sampled at 350-400 °C and were tabular, lamellar, or dipyramidal crystals up to 3 mm (Pekov et al., 2020). The main physical properties are presented in Table 2. The structure of the mineral was deciphered as early as 1932. (Zachariasen and Ziegler, 1932) and clarified on a natural sample (Pekov et al., 2020).

Table 2. Physical properties of metathenardite. According to (Pekov et al., 2020).

Physical properties	
Color	Colorless, white, blue, greenish, grayish
The color of the line	White
Shine	Glass
Transparency	Transparent, translucent
Hardness	2,5-3
Spiciness	Perfect by {010}
The Fracture	Rough

Natroaftitalite $KNa_3(SO_4)_2$. A new mineral of the aftitalite group was discovered in the effusions of the active Arsenatnaya fumarole at the second slag cone of the GTFE northern breakthrough (Shchipalkina et al., 2020). The natroaftitalite is isostructural to aftitalite and is named after its composition, due to the predominance of Na over K. It is (rounded) monocrystals up to 1 cm in diameter, sometimes united in crusts up to 2 cm. It forms transparent colorless lamellar hexagonal crystals, sometimes skeletal, usually joined in parallel aggregates. The main physical properties are shown in Table 3. The structure of the mineral was first deciphered and clarified on a natural sample (Shchipalkina et al., 2020).

Table 3: Physical properties of natroaftitalite. According to (Shchipalkina et al., 2020).

Physical properties	
Color	Translucent yellow, colorless
The color of the line	White
Transparency	Transparent, translucent
Shine	Glass

Belomarinaite $KNaSO_4$. The new mineral was discovered on 27.05.2013 by volcanologists M.G. and A.B. Belousov at the Tolud lava field on the TFE lava flow (Filatov et al., 2019). See Chapter 3 for more details on the mineral. The structure of the mineral was first described on a synthetic sample in (Okada and Osaka, 1980) and refined on a natural sample (Filatov et al., 2019).

Aphthitalite (glaserite) $K_3Na(SO_4)_2$. The first publications about the mineral are found since 1813 (Smithson, 1813) [as Vesuvian Salt]]. The name of the mineral came from two Greek words ("aphthitos"), "unchangeable" and ("halas"), "salt", for the mineral's stability in air. The name aphthitalite is accepted in the mineralogical community, whereas historically the combination "glaserite fragment" (Pushcharovsky, 2020) is used when comparing structures with characteristic "sixes" in the form of an octahedron and six associated tetrahedrons.

Crystals are usually tabular. It crystallizes in trigonal crystal system. The main physical properties are presented in Table 4. The structure of aftitalite was originally defined in (Gossner, 1928) and later clarified in (Bellanca, 1943).

Table 4: Physical properties of aftitalite. According to (Shepard, 1832).

Physical properties	
Color	White, gray, bluish, greenish, reddish
The color of the line	White
Shine	Glass, resinous
Transparency	Transparent, translucent, opaque
Hardness	3
Spiciness	Incomplete by {1010}
The Fracture	Uneven, shell-shaped

Arcanite K_2SO_4 . The mineral was discovered in 1845, named by Wilhelm Carl von Haidinger from the medieval Latin alchemical name "arcanum duplicatum" (Haidinger, 1845), which means double secret. As a chemical compound, potassium sulfate has been known since the early 14th century by chemists Boyle, Glauber, and Taheus (Palache et al., 1951). The crystals are thin cyclic bipartite pseudohexagonal plates, up to 1 cm, usually in crusts and plaques. Crystals of pure potassium sulfate are relatively rare. The main physical properties are presented in Table 5.

Table 5. Physical properties of arcanite. According to (Haidinger, 1845).

Physical properties	
Color	White, colorless
The color of the line	White
Transparency	Transparent
Shine	Glass
Hardness	2
Spiciness	Perfect by {010} and {001}

1.3.3. New sulfate mineral dobrovolskyite

A new mineral of dobrovolskyite $Na_4Ca(SO_4)_3$ discovered in 2020. Named in honor of Professor of Mining Institute Vladimir Vitalievich Dolivo-Dobrovolsky - the author of the fundamental work "To the crystallography of the Earth's shells" (Dolivo-Dobrovolsky, 1984), in which he gave a numerical characterization of the symmetry of various Earth shells, and author of the book, together with V.A. Nikolayev, "Foundations of the theory of magmatism and metamorphism processes" as well as a number of textbooks. The mineral crystallizes in trigonal crystal system sp. gr. *R*3, a = 15.7223(2), c = 22.0160(5) Å, V = 4713.1(2) $Å^3$ (Shablinskii et al, 2021). Found in fumarols of the Second Slag Cone of GTFE, Kamchatka Peninsula, Russia. Dobrovolskyit forms thin crystalline crusts of white color with extensive gas inclusions. It has been found in association with petrovite $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ (Filatov et al., 2020), euchlorine $NaKCu_3O(SO_4)_3$, tenorite CuO, anhydrite $CaSO_4$ and anglesite $PbSO_4$. The mineral occurs in tabular crystals up to 1-2 mm. The main physical properties are presented in Table 6.

Table 6: Physical properties of volumetrics. According to (Shablinskii et al, 2021).

Physical properties	
Color	White, gray, greenish, colorless
The color of the line	White
Shine	Glass
Transparency	Transparent, translucent, opaque
Hardness	3.5
Spiciness	Not observed
The Fracture	Cancerous

Both domestic and foreign scientists were engaged in the synthesis of the compound $Na_4Ca(SO_4)_3$ (Erdoes, Altorfer, 1978; Speranskaya, Barskaya,1961, etc.). However, there was no certainty of its existence. The crystal structure of this sulfate was unknown. In 2021, candidate g.m.-n. A.P. Shablinsky succeeded in deciphering its crystal structure.

As previously mentioned, the structure of the mineral was first deciphered in (Shablinskii et al, 2021). The crystalline structure of dobrovolskyite can be described as a three-dimensional framework consisting of Na and Ca polyhedrons and SO_4 tetrahedrons (Figure 6).

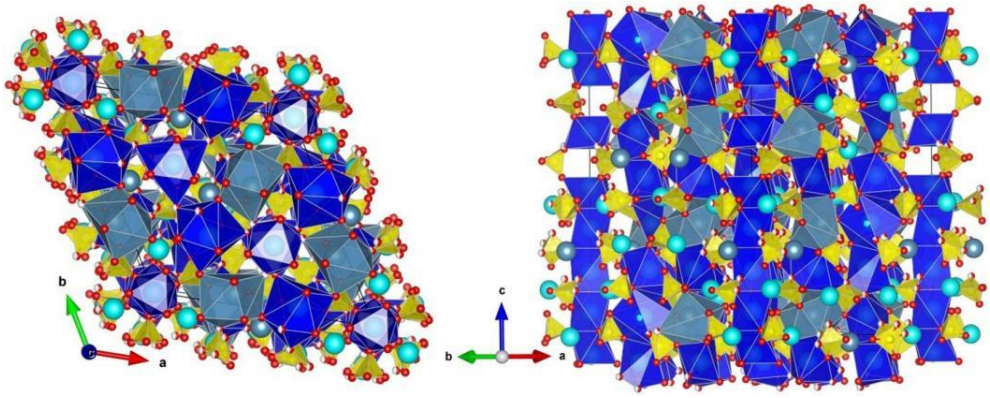

Figure 6: Three-dimensional framework in the crystal structure of dobrovolskyite. Na and Ca atoms are shown in dark blue and gray, respectively; sulfate tetrahedrons are highlighted in yellow. Taken from (Shablinskii et al, 2021).

The framework can be divided into three symmetrically independent columns stretched along the c-axis. These columns linking through the vertices of SO_4 tetrahedrons , form a three-dimensional heteropolyhedron framework. The columns consist of six octahedral-tetrahedron clusters in which the central one is connected at the apex to six adjacent SO_4 tetrahedrons (Figure 7).

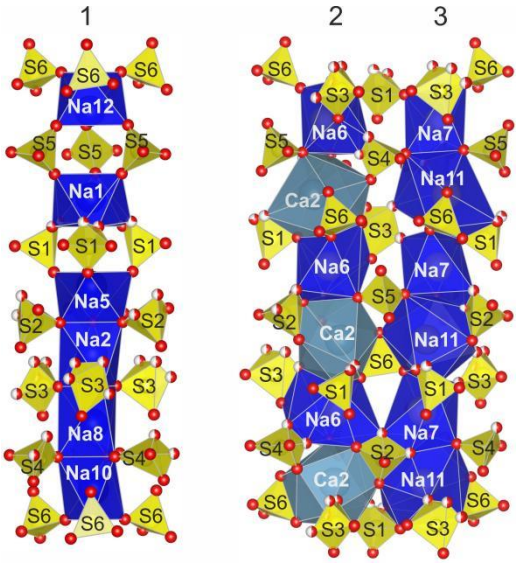

Figure 7. Three types of columns in the crystalline structure of dobrovolskyite. Taken from (Shablinskii et al, 2021).

The crystal structure of this mineral is similar to that of the minerals methenardite (Na_2SO_4 (I)), aftitalite (glaserite) ($K_3Na(SO_4)$**)** and belomarinaite ($NaKSO_4$**)** but represents a threefold increased cell of these minerals, in which part of the cation positions remains vacant.

1.3.4. System Li_2SO_4 -Na_2SO_4

The phase diagram of the system Li_2SO_4 -Na_2SO_4 was first constructed in (Schroeder and Kvist, 1968). Later it was clarified in (Mata et al., 2002) (Figure 8) and there the structure of $LiNaSO_4$ was also clarified. In addition to the sodium sulfate polymorphs (described above), there are Li_2SO_4 and double sulfate $LiNaSO_4$ polymorphs in the phase diagram . The high-temperature polymorphs Li_2SO_4 and Na_2SO_4 have different crystal structures, *Fm*3*m* and *P*6$_3$ */mmc* respectively. Therefore, in the phase diagram, unlike the diagram of the Na_2SO system$_4$ -K_2SO_4 there is no region of continuous solid solutions.

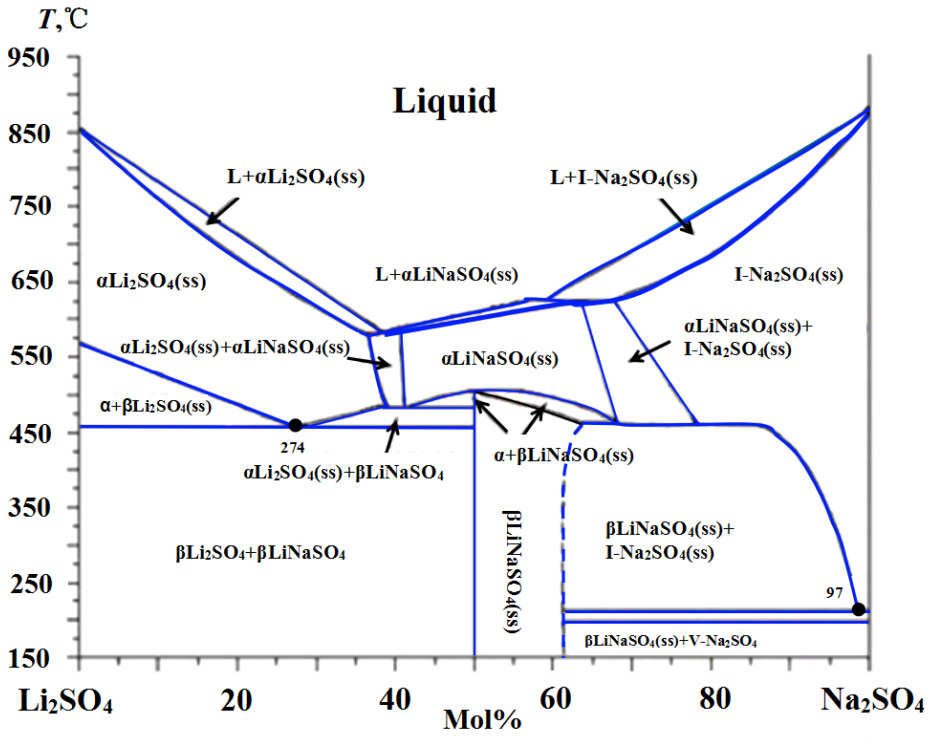

Figure 8. Phase diagram of the system Li_2SO_4 -Na_2SO_4 from (Mata et al., 2002).

Li_2SO_4 . Lithium sulfate has two polymorphs. At room temperature and up to 572° C anhydrous lithium sulfate crystallizes in monoclinic crystal system with sp. gr $P2_1/a$, a = 8.239(1), b = 4.954(1), c = 8.474(1) Å, β= 107.98(3), V = 328.98 Å^3 (Nord, 1976) in the literature this phase is traditionally designated as β-Li_2SO_4 .

The HT phase is designated as α-Li_2SO_4 (sp. gr.*Fm*3*m*, a = 7.07(4) Å, V = 353.39 Å^3 (Forland, Krogh-Moe, 1957) and it exists up to melting at 860° C.

The structure of Li_2SO_4 consists of SO_4^{2-} tetrahedrons and lithium polyhedrons (Figure 9, a). The structure of high-temperature lithium sulfate is a cubic face-centered lattice in which, in contrast to the low-temperature phase, the oxygen positions are split, respectively subpositions are filled with 50% probability. As a result, the groups $[SO_4]^{2-}$ (Figure 9, b) can be represented as cubes. It is believed that in the high-temperature modification of lithium sulfate, the $[SO_4]^{2-}$ groups can rotate (Chen et al., 2015).

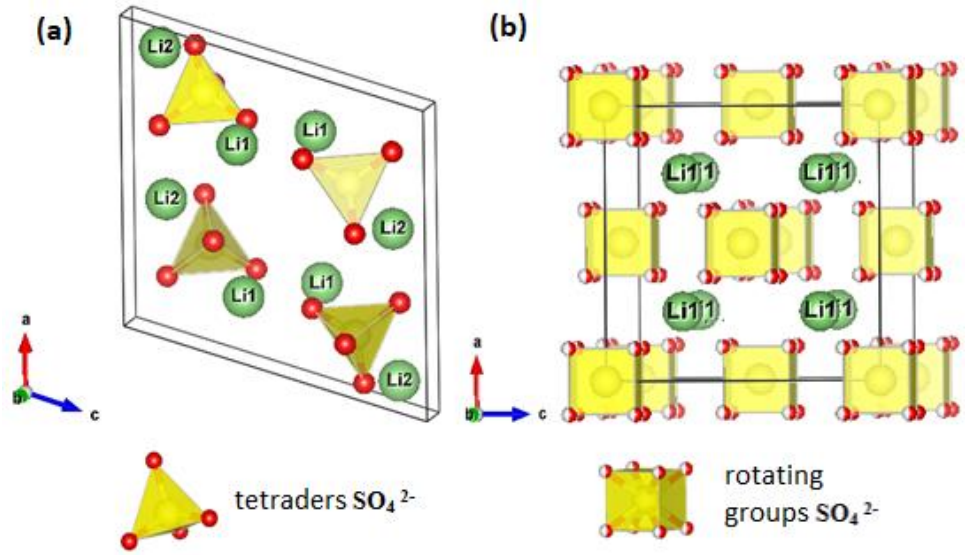

Figure 9. Structures of (a) β-Li_2SO_4 , (b) α-Li_2SO_4 . Constructed according to (Nord, 1976) and (Forland and Krogh-Moe, 1957).

$LiNaSO_4$. The double lithium-sodium sulfate like Li_2SO_4 has two polymorphs - HT trigonal β-$LiNaSO_4$ (sp. gr. *P*31*c*, a = 7.6190(10), c = 9.8490(10) Å, *V* = 495.13 $Å^3$ (Mata et al., 2002) transition to which occurs at 515° C. No data on sp. gr. and exact parameters were found in the literature.

As mentioned earlier, only one structure for $LiNaSO_4$ sulfate has been studied so far . The first descriptions of the structure are found since 1942. (Bellanca, 1942). The structure is based on tetrahedrons SO_4. Li is in positions with quadruple coordination, and Na atoms are surrounded by eight oxygen atoms (Figure 10).

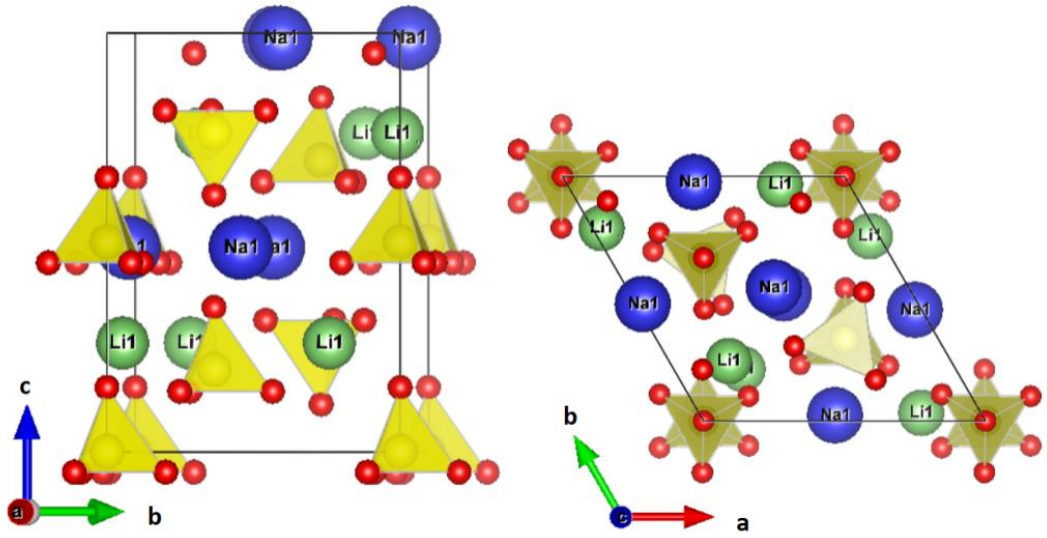

Figure 10. Structure of $LiNaSO_4$ in two projections. Constructed from data (Graneli et al., 1992).

The Li_2SO_4 -Na_2SO_4 system continues to be of interest to researchers in terms of energy storage properties and was refined in 2019 in (Fedorov et al., 2019).

1.3.5. System Li_2SO_4 -K_2SO_4

A diagram of the system Li_2SO_4 -K_2SO_4 was first constructed in 1907 and later refined in (Schroeder et al., 1968) (Figure 11). Of great interest in this phase diagram are the $LiKSO_4$ crystals, which are superionic conductors. The Li_2SO_4 and K_2SO_4 phases are described above.

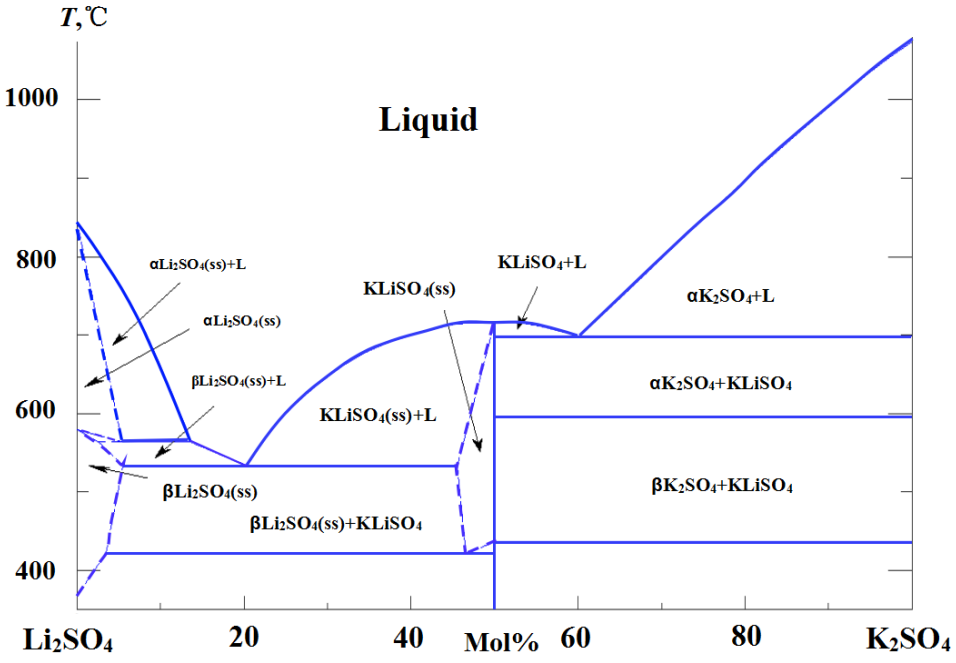

Figure 11. Phase diagram of the system Li_2SO_4 -K_2SO_4 (Schroeder et al., 1968).

$LiKSO_4$. In (Schulz et al., 1985), the existence of ten $LiKSO_4$ phases is stated. But despite the large number of works devoted to the study of this double sulfate, many works express doubt about the sequence and the existence of all ten phase transitions. In fact, only three $LiKSO_4$ phases have been established. They are referred to differently in different sources. The phases from (Scherf et al., 2017) are described below.

At room temperature, $LiKSO_4$ sulfate (phase III) crystallizes in hexagonal crystal system (sp. gr. $P6_3$, a = 5.147(3), c = 8.633(4) Å, V = 198.06 $Å^3$ (Schulz et al., 1985). Phase III has two high-temperature polymorphic modifications. In the temperature range 435-670° C, phase II crystallizes with sp. gr. *Pmcn* a = 5.2489(3), b = 9.1701(10), c = 8.7471(7) Å, V = 421.02 $Å^3$ (Lyoo Soo Hyun et al., 2004). At temperatures of 670° C-710° C there is phase I, which crystallizes in hexagonal crystal system, sp. gr. $P6_3/mmc$, a = 5.2927(2), c = 8.7896(7) Å, V = 213.23 $Å^3$ (Lyoo Soo Hyun et al., 2004).

The structure of the low-temperature phase was defined in (Bradley, 1925). This structure was later clarified in (Bhakay-Tamhane et al., 1984). The crystal structure of $LiKSO_4$ phase III consists of Li and K atoms and SO_4 tetrahedrons . The K atoms form a hexagonal lattice (located on the 6th order axis) and the two Li atoms are located inside (located on the 3rd order axis). The structure of this sulfate belongs to the framework type -chains SO_4^{2-} and Li^+ tetrahedrons with channels in which alkaline cations are located (Figure 12a).

The structure of phase II $LiKSO_4$ is intermediate, based on Li and K atoms and SO_4 tetrahedrons, which are already partially disordered (Figure 12 b).

BT phase I is similar to the described structures of sodium and potassium sulfate HT polymorphs crystallizing in the $P6_3/mmc$ sp. gr.. The structure is based on SO_4 polyhedra . In the high-temperature modification oxygen has 3 positions, so the sulfate groups are disordered. But unlike the structures of sodium and potassium, the lithium atom has 2 positions (Figure 12 c).

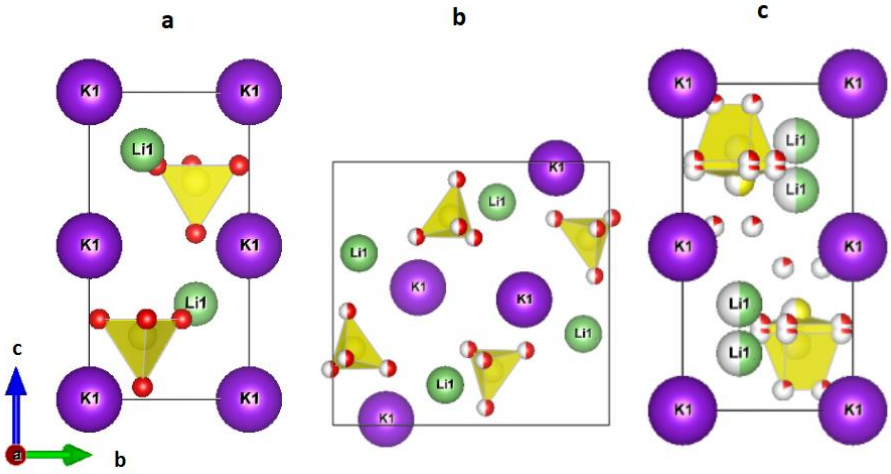

Figure 12. LiKSO structures$_4$: (a) phase III, (b) phase II, (c) phase I. Plotted from data (Lyoo Soo Hyun et al., 2004).

Chapter 2. Research Methods

This chapter describes methods for studying natural samples of volcanic exhalation products and synthetic alkali metal sulfates.

Part of the samples from the GTFE was selected for study by L.P. Vergasova, leading researcher of the Institute of High Energy and Environmental Studies, FEB RAS. Synthesis and heat treatment of the samples were carried out in the Laboratory of Structural Chemistry of Oxides, ISC RAS

The following X-ray diffraction methods were used in the work: X-ray powder diffractometry, structure clarification by powder data (Rietveld method), powder thermography, single crystal diffractometry and X-ray structural analysis. The experiments were performed at the Resource Center "X-ray diffraction methods of research" of the St. Petersburg State University Research Park and at the Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences. Monocrystal experiments and interpretation of crystal structures were carried out by S.N. Volkov, Candidate of Chemical Sciences, and A.P. Shablinsky, Candidate of Geological Sciences, with the participation of the author.

2.1 X-ray structural analysis of single crystals

X-ray structure analysis is one of the diffraction methods of studying the crystal structure of a substance. This method is based on the phenomenon of X-ray diffraction on a three-dimensional crystal lattice. The method allows to determine the symmetry, unit cell parameters, coordinates of atoms and atomic displacement parameters.

Deciphering and clarification of the crystal structure from single crystal data were carried out for the sample $KNaSO_4$. Visually suitable crystals were glued on glass hairs with epoxy glue and fixed on a goniometer head. Then the crystals were centered and lauergrams were taken to determine the quality of the crystals. After that, a complete filming was carried out on the most suitable crystal in order to obtain a complete array of intensities.

The images were taken by the author of this work on a Bruker Smart APEX II diffractometer equipped with a CCD detector using MoKα radiation of 0.71069 Å., ϖ = 0.5˚, exposure 30 s. Subsequent processing and determination of crystal structures were performed jointly with A.P. Shablinsky, Ph.D. in the Jana 2006 software package (Petricek et al., 2006).

High-temperature single crystal diffractometry. To study the structure at high temperatures, a single crystal of belomarinaite was imaged on a Rigaku XtaLAB Synergy-S diffractometer at various temperatures. The selected crystal was relatively isometric with dimensions of 0.5×0.4×0.3

mm. The crystal structures were processed and determined jointly with A.P. Shablinsky, Ph.D. in Physics and S.N. Volkov, Ph.D. in the Jana 2006 software package (Petricek et al., 2006). The crystal structures of belomarinaite at 300, 500, 600 and 800 ℃ were solved and clarified in the work.

2.2 X-ray powder diffractometry method

Synthetic and natural samples were examined on a Rigaku Miniflex II diffractometer (reflection geometry). Main characteristics of the diffractometer: anode material - standard X-ray solder tube: Cu $K_{\alpha,}$; focus size 1.0 x 10 mm; nominal X-ray source operating mode: 30 kV /15 mA; vertical Θ/2Θ goniometer, 150 mm radius; DTEX/ULTRA high-speed energy dispersive detector.

Prior to imaging, all samples were carefully rubbed and then applied to the cuvette and wetted with hexane. After sedimentation, a sample suitable for the experiment was obtained. The experimental conditions varied from sample to sample.

X-ray data processing was carried out in PDXL (specimen phase composition specification) and PDWin (specimen phase composition specification, theoretical diffractogram, work with the database). The phase composition of the samples was specified with consideration of the ICDD 2012 powder database in the PD Win software package and ICDD/PDF-2 and COD databases in the PDXL software package. The corresponding phases were searched by comparing the reflection positions and intensities between the experimental data and the standard diffractograms from the powder database.

2.3 The method of powder thermography

The method of thermography makes it possible to study directly (in situ) polymorphic transformations and thermal deformations of matter during temperature changes. Using this method it is possible to detect phase transitions of the first and second kind, to calculate thermal expansion coefficients and to trace some other thermal effects.

All samples were studied from room temperature to high temperatures. A number of samples were studied during cooling. The imaging conditions and temperature step for each sample were selected individually.

A Rigaku Utima IV diffractometer (CuKα1+2, 40 kV, 40 mA, reflection geometry, D-Tex Ultra position-sensitive counter) with a thermal adapter was used for the experiment. Samples were prepared on a platinum substrate by deposition from an alcohol or heptane suspension.

Thermal X-ray diffraction imaging was carried out in the Resource Center "X-ray diffraction methods of research" of the Science Park of St. Petersburg State University by M.G. Krzhizhanovskaya, Associate Professor of the Crystallography Department of the SPbSU.

Computer processing of the experimental data obtained during the thermo- X-ray experiment was carried out according to the method described in (Bubnova et al., 2013a). Calculations of the unit cell parameters at various temperatures and determination of the thermal expansion tensors were performed in the software packages ThetaToTensor (TTT) (Bubnova et al., 2013b) and RietToThensor (Bubnova et al., 2018a).

In the programs, first a preprocessing of the radiographs for each temperature was carried out. Then, the indication of each radiograph was refined and the parameters were calculated at all temperatures of the study. Based on the values of the obtained parameters, we plotted the dependences of the parameters on temperature, which were approximated by polynomials of not higher than the second degree using the least squares method.

One of the capabilities of the program was the possibility to image the tensor surface relative to the crystallographic axes. The method of thermo-radiography makes it possible to calculate thermal expansion coefficients along any directions in the crystal structure - along the main axes of the expansion tensor (α_{11}, α_{22}, α_{33}), as well as thermal expansion coefficients along the main crystallographic axes (α_a, α_b, α_c, μ) and the volume expansion coefficient (α_V).

Refinement of crystal structures by the Rietveld method. To clarify the structure from the powder data (Rietveld method) the intensity at each point of the diffractogram was used. The initial model should be close to the structure of the given phase. If the initial model is far from the crystal structure of the compound, the refinement process can be difficult. During structure refinement according to the method outlined in (Kern, 1998, etc.), along with the structural parameters, which are the unit cell parameters, coordinates and parameters of atomic shifts, position occupancy, additional parameters are refined: peak shape, background, texture of the sample, instrument influence, etc.

To clarify the structures of belomarinaite by the Rietveld method, the structural model obtained by X-ray diffraction analysis of single crystals at different temperatures was used. In this paper, the Rietveld method was used to confirm the correctness of the structural model for belomarinaite. The refinement for this phase is described in more detail in chapter 3.

All refinements of the crystal structures from the powder data were performed for a number of solid solutions in the RTT program (Bubnova et al., 2018b).

2.4 Comprehensive thermal analysis

In addition to the thermo-radiography, a comprehensive thermal analysis including differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) was performed for selected samples. The experiment was performed on a STA 429 NETZSCH apparatus in heating mode with a temperature change rate of 20 °C/minute from room temperature to 950 °C. The mass of the sample was about 20 mg and $Al_2 O_3$ was used as a reference. The temperature of the thermal effects on the DSC curves was determined by the beginning of the bend in the temperature curve, and, accordingly, by the change in its first derivative of the temperature. In this way, the temperature of phase transitions and the melting temperature were determined.

Chapter 3. New mineral belomarinaite KNaSO4 - sulfate of volcanic exhalations of Tolbachik volcano

3.1. Location, morphology and physical properties of belomarinaite

As it was already mentioned above the sample in which the new mineral species was found, was taken on 27.05.2013 by volcanologists - M.G. and A.B. Belousov on Toludsky lava field on a stream of lava TFE (figure 13), which temperature, was about 1000°C.

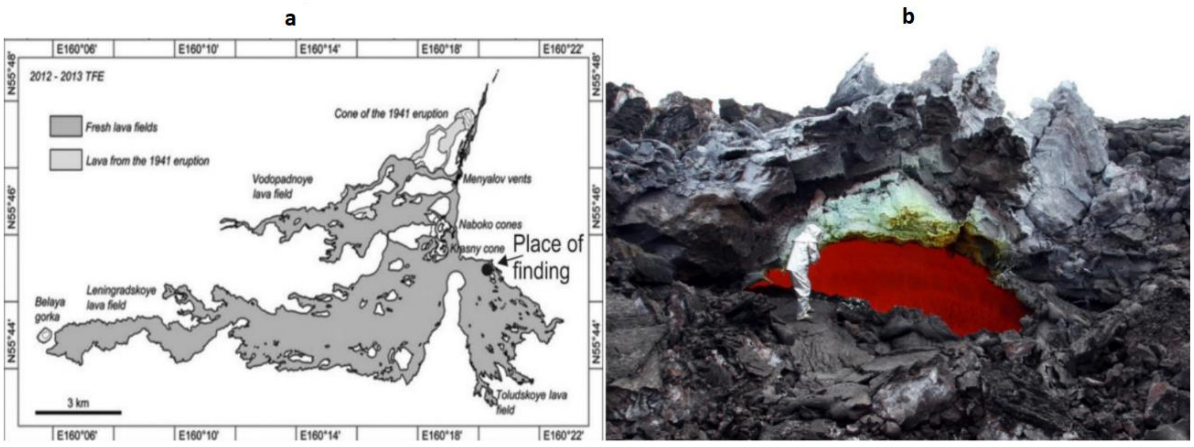

Figure 13. Sampling location (a) and sampling containing a new mineral species by A.B. Belousov (b). Photo by M.G. Belousova.

The sample is a product of degassing an active lava flow of trachyandesite composition and turned out to be a new mineral species, which was named Belomarinaite in honor of Marina Gennadievna Belousova for her contribution to the study of TFE and GTFE. The mineral was approved by the Commission on New Minerals, Names and Mineral Classification of the International Mineralogical Association on April 4, 2018. The reference sample of the new mineral species was transferred to the Mineralogical Museum of St. Petersburg State University (catalog number 1/19678).

The mineral is a tree-like (skeletal) formation (Figure 14). The average size of crystals is 0.5-0.7 mm. The mineral is transparent, turquoise, light green, the dash (powder) color is white.

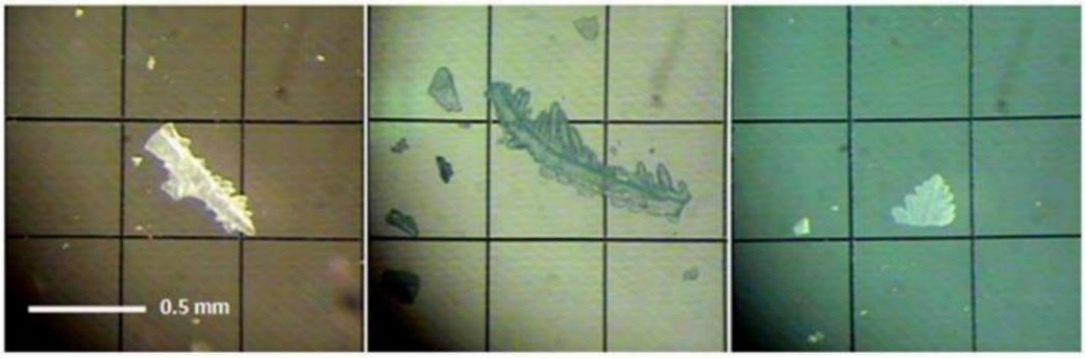

Figure 14. Crystals of belomarinaite $KNaSO_4$ (photo from (Filatov et al., 2019**)**.

An electron micrograph of a belomarinaite crystal is shown in Figure 15.

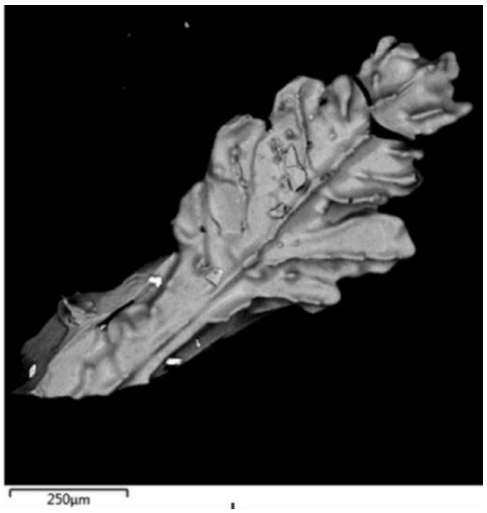

Figure 15: Electron micrographs of belomarinaite $KNaSO_4$ (photo from (Filatov et al., 2019**)**.

The hardness on the Mohs scale is 2-3. The calculated density based on the empirical formula and unit cell parameters of the monocrystal is 2.687 g / cm^3 . In terms of its optical properties, the mineral is uniaxial, positive, ω = 1.485(3), ε = 1.488(3) (λ = 589 nm) . It does not exhibit pleochroism.

3.2. X-ray phase analysis of a natural sample

For powder X-ray radiography, as small as possible monocrystals were selected, on which, after rubbing, studies were performed. As a result, a powderogram was obtained. The diffractogram (Figure 16) shows that the sample from volc. Tolbachik contains mainly belomarinaite $KNaSO_4$.

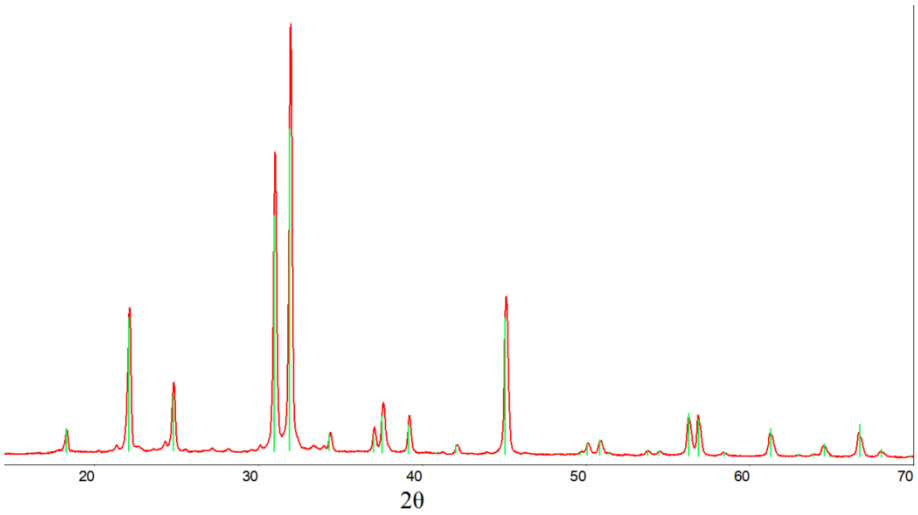

Figure 16. Diffractogram of the natural sample of belomarinaite: red lines - natural sample, green - synthetic analogue of $KNaSO_4$ according to the theoretical calculated diffractogram (ICSD-26014).

The unit cell parameters were calculated in the PDWIN program a = 5.607(1), c = 7.178(1) Å, V = 195.25(6) $Å^3$. Comparison of the experimental and theoretical diffractograms is shown in Table 7.

Table 7. Comparison of experimental and theoretical diffractograms for belomarinaite.

$I_{change..}$	$d_{change..}$	$I_{deduction.}$	$d_{deduction..}$	*hkl*
5	4.858	7	4.856	010
31	**4.022**	13, **27**	**4.022, 4.022**	**011, 101**
26	**3.591**	**16**	**3.589**	**002**
74	**2.884**	**15, 56**	**2.886, 2,886**	**012, 102**
100	**2.800**	**100**	**2.803**	**110**
5	2.608	5	2.611	111
6	2.426	5	2.428	020
16	**2.391**	**11**	**2.392**	**003**
8	**2.296**	**7**	**2.300**	**201**
2	2.144	2	2.146	103
38	**2.008**	**40**	**2.011**	**022**
2	1.820	4	1.820	113
4	1.794	5	1.794	004
10	**1.634**	**12**	**1.634**	**212**
8	1.618	11	1.618	030
6	1.512	9	1.511	114
3	1.443	3	1.443	204
6	1.401	10	1.401	220
1	1.376	2	1.376	105
2	1.259	5	1.260	132

3.3. Chemical composition of belomarinaite

The chemical composition was studied using a TESCAN Vega 3 scanning electron microscope with an X-MAX50 energy spectrometer (Oxford) at 20 KV and 0.730 nA with a probe diameter of 0.22 μm. 58 analyzes were carried out. The results of the chemical analysis of whitomarinite are shown in Table 8. No elements other than those listed in the tables were found.

Table 8: Chemical composition of belomarinate

Component	Mass. %	Variation	Stand. off.	Reference
Na_2O	18.14	16.51-20.60	0.87	Sanidin
K_2O	28.68	27.27-30.59	0.93	Sanidin
SO_3	51.46	49.97-52.47	0.48	FeS_2
CuO	2.29	0.60-3.29	0.56	$CuFeS_2$
Total	100.57		0.88	

The empirical formula calculated by the charge method is $(Na_{0.92}K_{0.95}Cu_{0.04})_{\sum 1.91}S_{1.01}O_4$ and is close to the idealized $KNaSO_4$. The formula is confirmed by the results of crystal structure deciphering (see below) and coincides with the formula of the synthetic analogue (Okada, Osaka, 1980).

3.4. Crystall structure of belomarinaite

The X-ray diffraction experiment was performed on a Bruker Kappa APEX DUO single-crystal diffractometer with a CCD detector on MoKα radiation. Belomarinaite monocrystals were twinned. The twinning matrix [-100/0-10/001] crystal size was 0.10×0.07×0.08 mm. Parameters of a unit cell were specified by the method of least squares on 2069 reflexes. The crystal structure of belomarinaite was solved by the charge sign change method and refined on the basis of 713 observed reflexes using the Jana 2006 software package (Petricek et al., 2006) (Table 8).

The structure was refined according to two models: by analogy with the synthetic analogue in sp. gr. *P*3*m*1 and in sp. gr. *P*-3*m*1, characteristic of aftitalite (Okada and Osaka, 1980). Parameters of the refinement of the structure of belomarinaite in the centrosymmetric and noncentrosymmetric groups are given in application 2. The atom coordinates, anisotropic atom displacement parameters and selected bond length distances for belomarinaite in the centrosymmetric group are given in appendices 3-5.

From the refinement parameters and in accordance with an article (Okada, Osaka, 1980), which gave refinement on synthetic analogs, the noncentrosymmetric space group *P*3*m*1, *a* = 5.6072(3), *c* = 7.1781(4) Å, *V* = 195.45(2) Å^3 (Table 9) was chosen for belomarinaite.

Table 9. - Parameters for clarification of the crystal structure of belomarinaite.

Chemical formula as a result of clarification	**$KNaSO_4$**
Mr (Molecular weight)	158.1
Crystal system, space group	Trigonal, *P*3*m*1
Temperature (K)	293
a, *c* (Å)	5.6072(3), 7.1781(4)
V (Å^3)	195.45(2)
Z	2
Radiation	Mo *Kα*
μ (mm^{-1})	1.87
Diffractometer	Bruker Kappa APEX DUO
Measured, independent, and observable reflexes	2069, 713, 664
R_{int}	0.012
(sin θ/λ)max (Å^{-1})	0.851
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.027, 0.033, 1.95
Number of parameters to be specified	38
(Δ/σ)max	0.28, –0.34

The coordinates of the atoms, the anisotropic displacement parameters of the atoms, and the selected bond length distances are given in Tables 10-12.

Table 10. Atomic coordinates, occupancy parameters, and equivalent atomic displacement parameters (Å^2) for belomarinaite.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)	Vaikov's position
Na	0	0	0.5165(12)	0.0233 (5)	1	1a
M1(Na/K)	0.6666	0.3333	0.6981(3)	0.0199 (9)	0.78/0.22	1c
M2(K/Na)	0.3333	0.6666	0.3183(2)	0.0303 (8)	0.78/0.22	1b
K	0	0	0.0124(5)	0.0368 (4)	1	1a
S1	0.6666	0.3333	0.2505(3)	0.0213 (6)	1	1c
S2	0.3333	0.6666	0.7787(3)	0.0145 (5)	1	1b
O1	0.6666	0.3333	0.0586(14)	0.071 (4)	1	1c
O2	0.3333	0.6666	0.9856(12)	0.0378 (18)	1	1b
O3	0.1913(6)	-0.1913(6)	0.7128(11)	0.058 (3)	1	*3d*
O4	0.8070(5)	-0.8070(5)	0.3180(11)	0.055 (2)	1	*3d*

Table 11. Parameters of anisotropic displacements of atoms ($Å^2$) in the crystal structure of belomarinaite.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.0174 (5)	0.0174 (5)	0.035 (1)	0.0087 (2)	0	0
M1	0.0145 (9)	0.0145 (9)	0.031(2)	0.0072 (4)	0	0
M2	0.0325(8)	0.0325 (8)	0.026 (2)	0.0162 (4)	0	0
K	0.0450 (5)	0.0450 (5)	0.0204 (7)	0.0225 (2)	0	0
S1	0.0173 (7)	0.0173 (7)	0.029 (1)	0.0086 (3)	0	0
S2	0.0151 (6)	0.0151 (6)	0.0134 (9)	0.0075 (3)	0	0
O1	0.099 (5)	0.099 (5)	0.016 (3)	0.049 (3)	0	0
O2	0.045 (2)	0.045 (2)	0.023 (3)	0.023 (1)	0	0
O3	0.078 (3)	0.078 (3)	0.050 (3)	0.063 (3)	-0.005 (1)	0.005 (1)
O4	0.049 (2)	0.049 (2)	0.081 (4)	0.036 (2)	-0.019 (1)	0.019 (1)

Table 12. Some bond lengths for belomarinaite.

Link	Length, Å	Link	Length, Å
K		*M1* ($Na_{0.78}$ $K_{0.22}$)	
K-O3	2.842(7) × 3	*M1-O1*	2.588(10)
K-O4	2.885(7) × 3	*M1-O3*	2.816(4) × 6
K-O1	3.243(2) × 3	*M1-O4*	3.050(8) × 3
K-O2	3.254(2) × 3	< *M1-O*>$_{.10}$	2.863
< K-O>$_{.12}$	3.056	*M2* ($K_{0.78}$ $Na_{0.22}$)	
Na		*M2-O2*	2.388(7)
Na1-O3	2.332(8) × 3	*M2-O4*	2.815(2) × 6
Na1-O4	2.355(8) × 3	*M2-O3*	3.150(5) × 3
<Na-O>$_{.6}$	2.344	< *M2-O*>$_{.10}$	2.873
S1-O1	1.378(10)	S2-O2	1.485(8)
S1-O4	1.446(4) × 3	S2-O3	1.458(5) × 3
<S1-O>$_{.4}$	1.429	<S2-O>$_{.4}$	1.465

Description of the crystal structure. The structure of belomarinaite isostructural to the synthetic analogue $KNaSO_4$ (Okada, Osaka, 1980). Figure 17 shows a comparison of these two structures, you can see a slight difference in the filling positions *M*1 and *M*2 - in belomarinaite K and Na atoms are partially disordered at these positions (Table 9), while in the synthetic analog of $KNaSO_4$ they are fully ordered at these positions (Okada, Osaka, 1980).

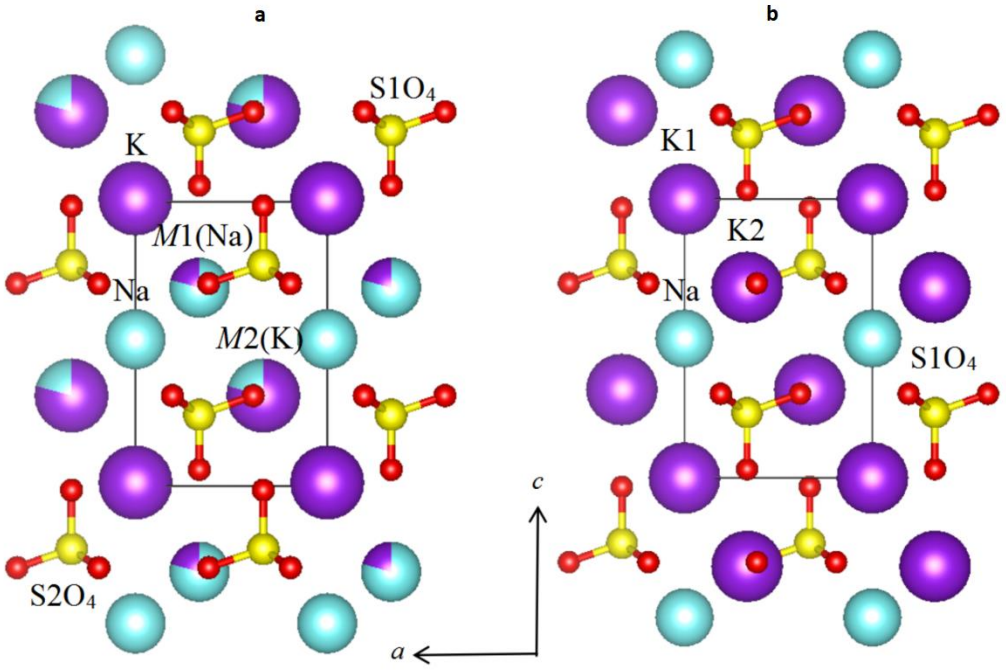

Figure 17. Comparison of the crystal structures of (a) belomarinaite and (b) synthetic analogue of belomarinaite $KNaSO_4$. Taken from (Filatov et al., 2019; Okada and Osaka, 1980).

The structure, as it is typical for sulfates, is island-like with isolated tetrahedrons SO_4 . The crystal structure of belomarinaite has ten independent atom positions: two for S, one for K, one for Na and positions *M*1 and *M*2, and four O. The Na cation is octahedral coordinated with six oxygen atoms with bonds characteristic of Na-O (2.332-2.355 Å). The K cation is coordinated by twelve oxygen atoms with bonds of 2.84-3.25 Å. The average bond lengths of *M*1-O and *M*2-O in the *M*1O ten-vertebrates$_{10}$ and *M*2O$_{10}$ are 2.86 Å and 2.87 Å, respectively. The *M*1 position is 78% occupied by Na atoms and 22% by K atoms. Position *M2*, on the contrary, is 78% occupied by K atoms and 22% by Na atoms. The structure is built of polyhedron rods K and Na stretched along the c-axis, connected by faces, polyhedrons *M*1 (0.22K/0.78Na) and *M*2 (0.78K/0.22Na) and tetrahedrons $S1O_4$ and $S2O_4$ are located between the rods. The vertices of the adjacent tetrahedrons SO_4 point in opposite directions along the *c-axis* (Figure 18).

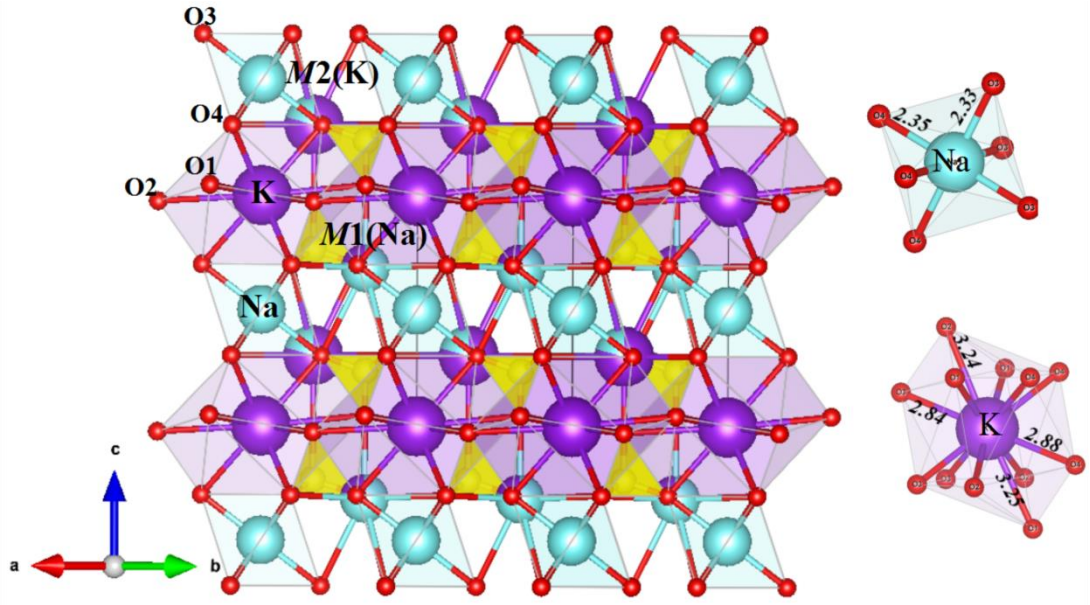

Figure 18. Crystal structure of belomarinaite.

The bond lengths in the $M1O_{10}$ polyhedron with high Na content (< *M*1-O> = 2.86 Å) are too large for Na compared to the average value of 2.34 Å (International Tables., 2006). However, the *M*1 and *M*2 polyhedra share O3O3O4O4 facets measuring 2.4 × 3.4 Å. The size of these faces is suitable for the migration of atoms in whitomarinite.

Similar examples of the placement of Na atoms in positions too large for them are described in $BaNaMe(BO_3)_2$ borates (*Me* = Sc,Y) in (Volkov et al., 2012). According to (International Tables, 2006), the average bond lengths <Ba-O> and <Na-O> are 2.738 and 2.336 Å, respectively. At high temperatures, these cations (Ba^{2+} and Na^{+}) are disordered at the same cationic positions. Further on cooling, the Ba and Na atoms are ordered at 775°C (Sc) and 375°C (Y), respectively. In addition, the cationic ordering leads to a slight rearrangement of the BaO_9 (<Ba-O> = 2.796 Å (Sc) and 2.822 Å (Y)) and NaO_9 (<Na-O> = 2.873 Å (Sc) and 2.867 Å (Y)) coordination polyhedra (Figure 19). In the NaO polyhedra$_6$ (Figure 19, solid lines) the bonds are also large, 2.642 and 2.714 Å. The BaO_9 and NaO_9 polyhedra are linked by common 3.4×3.4 $Å^2$ facets .

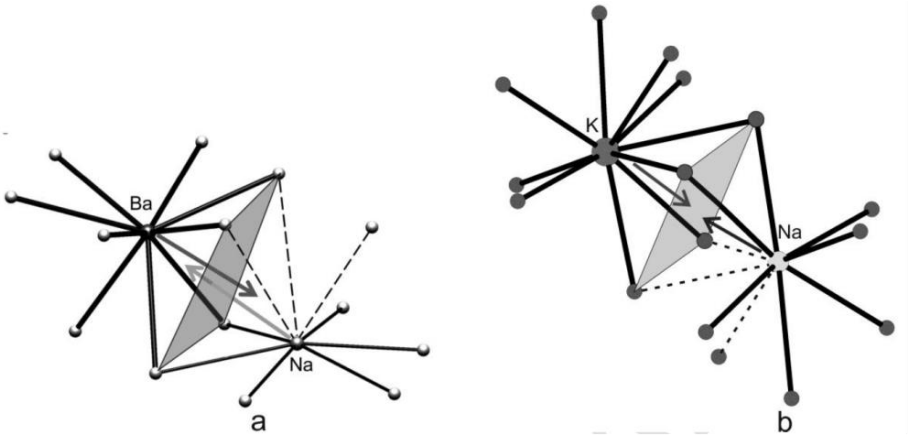

Figure 19. Bonding of inherited polyhedra: a - BaO_9 and NaO_9 polyhedra in the crystal structures $BaNaMe(BO_3)_2$ (*Me* = Sc,Y) (Volkov et al., 2012), b - Na_2O_{10} and K_2O_{10} polyhedra in the crystal structure of belomarinaite. The solid lines indicate the normal Na polyhedra.

3.5. Data from thermal analysis of belomarinaite (DSC/TG)

The DSC curve shows three effects (Figure 20), which are consistent with the data from the literature for the synthetic sample. The TG curve for belomarinaite shows a slight mass loss (1.2%) in the temperature range of 700-1000 °C (Figure 20).

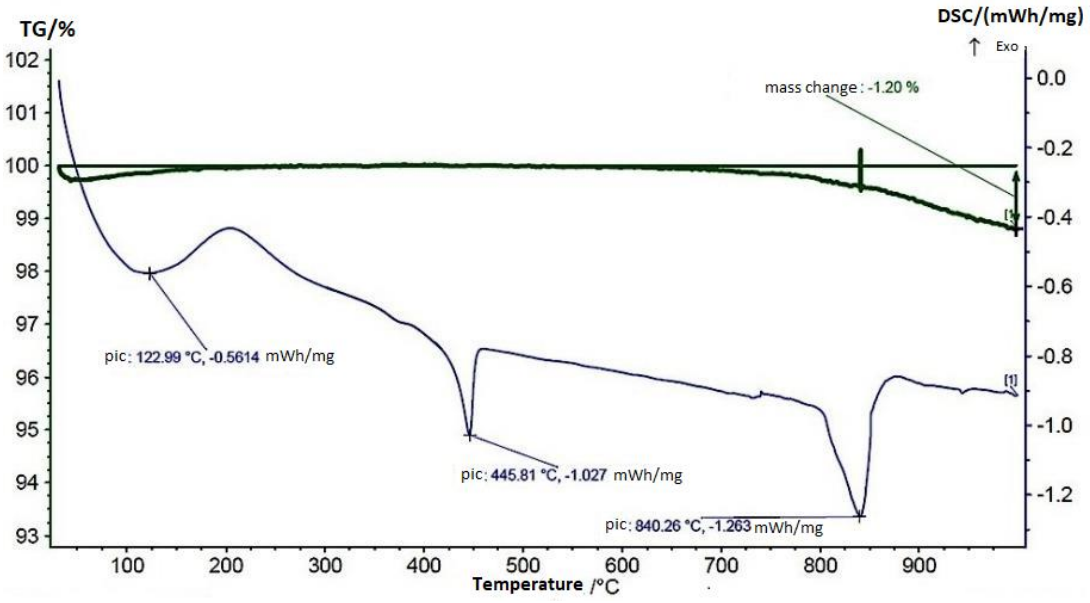

Figure 20. DSC and TG curves for belomarinaite.

In (*Abboudy, et al.,* 1993) suggested that the first broad endothermic peak (123°C) corresponds to a phase transition of the second kind. The effect of changes in stoichiometry *x* on

this phase transition has been studied $(Na_xK_{1-x})_2SO_4$. The authors argue that the phase transition of some ferroelectric solid solutions becomes more diffusive as the concentration of one component increases at the expense of the other. The value of C_p at the transition temperature, $T_{фп}$, is a function of *x*; it first increases sharply with increasing *x* and then decreases sharply at higher values of *x* (Figure 21 from (*Abboudy, et al.*, 1993)).

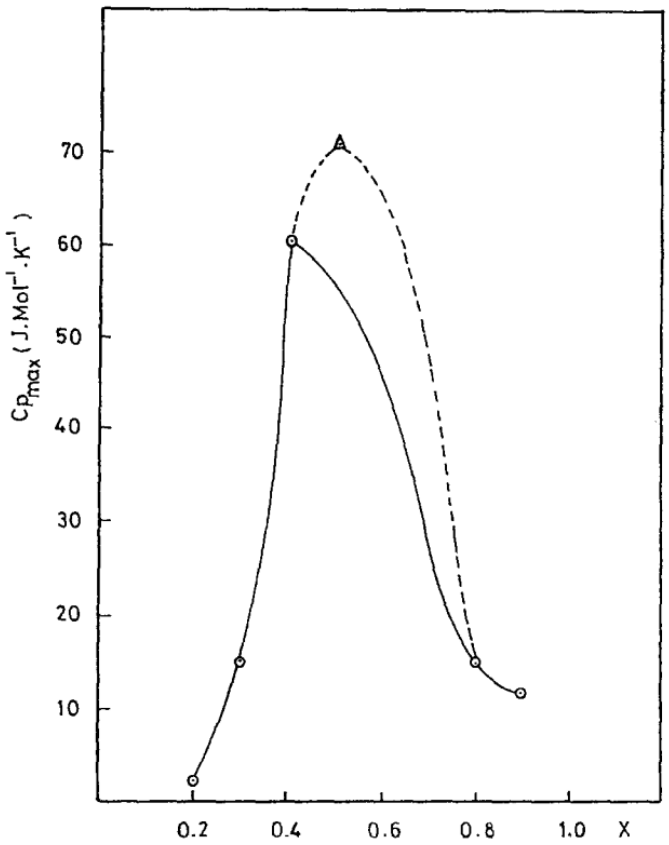

Figure 21. Maximum value of C_p at the transition temperature as a function of the substitution parameter *x* $(Na_xK_{1-x})_2SO_4$. Taken from (*Abboudy, et al.*, 1993).

The obtained data on the structure at 300 °C indicate that the structure of belomarinaite does change slightly with increasing temperature (for more details see 3.9) and the phase transition of the second thermodynamic type occurs.

When the temperature on the DSC curve increases at 446°C (peak maximum), the peak corresponds to a polymorphic transition of the first kind, and at 840°C the sample melts. The maximum effect temperatures were determined by the change in the first derivative.

3.6. Polymorphic transitions of belomarinaite $KNaSO_4$ between 20-800 °C according to single crystal X-ray diffraction data

After studying the structure of the low-temperature modification of belomarinaite and the obtained DSC and TG curves, it was decided to study the structure changes that occur with increasing temperature.

The belomarinaite monocrystal was imaged on a Rigaku XtaLAB Synergy-S diffractometer at 300, 500, 600, and 800 °C. These temperatures were chosen to study the behavior of the HT-modification structure with increasing temperature, in particular at 300 °C (before the phase transition), imaging at 500 °C immediately after this phase transition, at 600 °C, and at 800 °C. The selected crystal was relatively isometric with dimensions of 0.3×0.2×0.3 mm. The experiment was processed in the Jana 2006 program (Petricek et al., 2006). The monocrystal was glued to a glass hair and placed in a glass capillary.

According to the powder diffraction pattern, only one phase transition of the first kind at 480 ± 10°C is clearly visible in the thermal X-ray experiment. However, after studying the monocrystal imaging, another possible polymorphic transition was detected. Thus at 300 °C the structure was studied according to the HT modification of belomarinaite (trigonal crystal system, *P*3*m*1, *Z* =2, *a* = 5.607, *c* = 7.178 Å, *V* = 195 Å^3) and the model of aftitolite (trigonal crystal system, *P-3m1*, *Z* =1, *a* = 5.680, *c* = 7.309 Å, *V* = 204 Å^3). A comparison of crystal structure refinement parameters at 300 ℃ is given in application 6. The atomic coordinates, anisotropic atom displacement parameters and selected bond length distances for belomarinaite at 300 ℃ in the noncentrosymmetric group are given in applicationes 7-9.

The crystal structure was solved by changing the sign of the charge and refined on the basis of 398 observed reflections (Table 13). The convergence factor during refinement in the centrosymmetric and noncentrosymmetric groups practically does not change; therefore, the preference was given to the more highly symmetric *P-3m1* group with the inversion center. The centrosymmetric group (*P-3m1*) is a subgroup of the group (*P3m1*). In this regard, when the temperature increases, there is a tendency for the structure to transition to a more highly symmetric one. Presumably, it is this phase transition revealed on the DSC curves (is a transition of the second thermodynamic type, which agrees with the data from (*Abboudy, et al.,* 1993).

Table 13. - Parameters of refinement of the crystal structure of belomarinaite at 300 °C.

Chemical formula as a result of clarification	**$KNaSO_4$**
Mr (Molecular weight)	332.4 (4)
Crystal system, space group	Trigonal, *P*-3*m*1
Temperature (K)	573
a, *c* (Å)	5.6914 (6), 7.370 (3)
V (Å^3)	206.73(9)
Z	2
Radiation	Mo *Kα*
μ (mm^{-1})	2.22
Diffractometer	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Measured, independent, and observable reflexes	684, 221, 173
R_{int}	0.035
(sin θ/λ)max (Å-1)	0.686
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.056, 0.088, 3.73
Number of parameters to be specified	22

The coordinates, equivalent and anisotropic atom displacement parameters, occupancies, and selected bond lengths are given in Tables 14-16.

Table 14. Coordinates, equivalent atomic displacement and occupancy parameters for belomarinaite at 300 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
Na	0	0	0.5	0.047 (4)	1
M1(Na/K)	0.6666	0.3333	0.6969(9)	0.0432 (19)	0.50/0.50
K	0	0	0	0.064 (3)	1
S1	0.6666	0.3333	0.2415 (8)	0.0376 (14)	1
O1	0.6666	0.3333	0.048 (3)	0.098 (7)	1
O2	0.8054(6)	-0.8054 (6)	0.303 (2)	0.076 (5)	1

Table 15. Anisotropic atom displacement parameters (Å^2) of belomarinaite at 300 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.035(3)	0.035 (3)	0.069 (11)	0.0176 (17)	0	0
M1	0.0356 (17)	0.0356 (17)	0.059(5)	0.0178 (8)	0	0
K	0.075 (3)	0.075 (3)	0.041 (6)	0.0377 (15)	0	0
S1	0.0347 (14)	0.0347 (14)	0.043 (3)	0.0174 (7)	0	0
O1	0.112 (9)	0.112 (9)	0.070 (12)	0.056 (4)	0	0
O2	0.064 (4)	0.064 (4)	0.125 (9)	0.051 (4)	-0.009 (2)	0.009 (2)

Table 16. Some bond lengths for belomarinaite at 300 °C.

Link	Length, Å	Link	Length, Å
	K	*M1* ($Na_{0.50}$ $K_{0.50}$)	
K-O1	3.305(2) × 6	M1-O1	2.59(2)
K-O2	2.943(12)× 6	M1-O2	3.210(15) × 3
< K-O>.12	3.124	M1-O2	2.859(3) × 6
	Na	<M1-O>.10	2.937
Na-O2	2.405(10) × 6	S1-O1	1.42(2)
<Na-O>.6	2.405	S1-O2	1.441(6) × 3
		<S1-O>.4	1.435

In the crystal structure of belomarinaite at 300 °C, in contrast to room temperature, there are six atom positions: one for S, one for K, one for Na, position *M*1, and two O. The K and Na atoms are completely disordered at the *M*1 position (*M*1: 0.50/0.50). A comparison of the two structures of belomarinaite at room temperature and at 300 °C is shown in Figure 22.

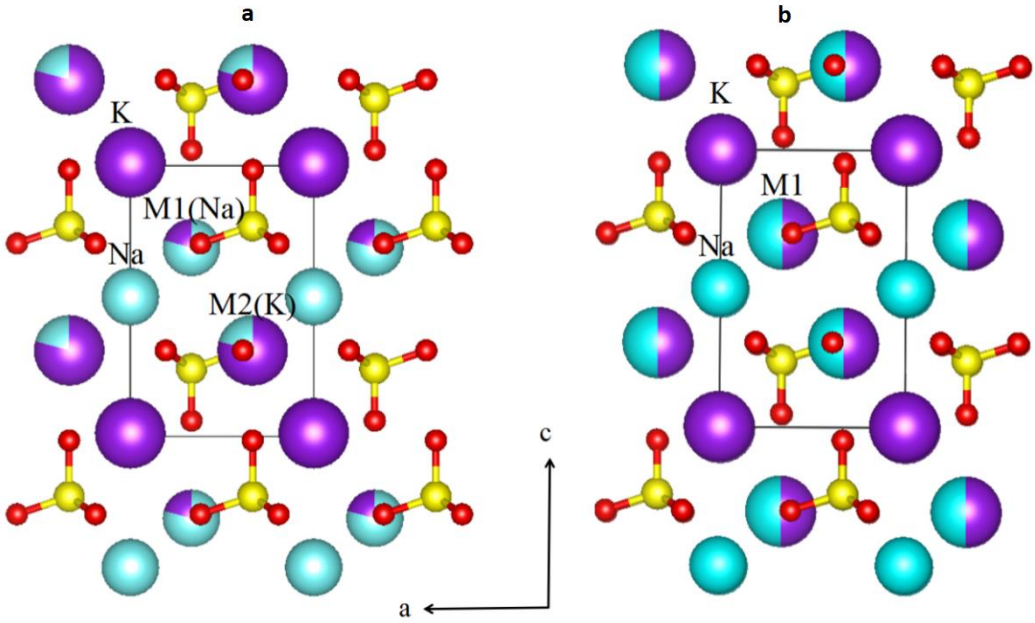

Figure 22. Comparison of the crystal structures of (a) belomarinaite at 20°C and (b) at 300°C. Drawn from data from (Filatov et al., 2019) and this paper.

Three surveys of the structure of belomarinaite at 500, 600, and 800 °C were refined according to the model of high-temperature phases Na_2SO_4 and K_2SO_4 . The clarification of the structures at 500, 600 and 800 °C showed similar data: At these temperatures the belomarinaite crystallizes in hexagonal crystal system, $P6_3/mmc$, Z = 2, but the process of K and Na disordering at the two positions of the structure without changing symmetry takes place. At 500 °C a = 5.66, c = 7.75 Å, V = 215 Å^3 , at 600 °C a = 5.67, c = 8.02 Å, V = 224 Å^3 . Table 17 presents crystallochemical data for the

belomarinaite structures at 500 and 600 °C. At these temperatures the occupancy of the *M1* and *M2* positions practically does not change.

Table 17. - Parameters of refinement of the crystal structure of belomarinaite at 500 / 600 °C.

Chemical formula as a result of clarification	**$KNaSO_4$**	
Mr (Molecular weight)	158.1	
Crystal system, space group	Hexagonal, $P6_3/mmc$	
Temperature (K)	773	873
a, *c* (Å)	5.668 (5), 7.750 (3)	5.679 (6), 8.022 (4)
V (Å^3)	215.68	224.06
Z	2	
Radiation	Mo *Kα*	
μ (mm^{-1})	1.70	1.63
Diffractometer	Rigaku XtaLAB Synergy-S	
Measured, independent, and observable reflexes	738, 123, 54	283, 73, 31
R_{int}	0.075	0.082
(sin θ/λ)max (Å-1)	0.669	0.679
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.034, 0.042, 1.30	0.021, 0.047, 1.20

The coordinates, equivalent and anisotropic atom displacement parameters, occupancies, and selected bond lengths are given in Tables 18-23.

Table 18. Coordinates, equivalent atomic displacement and occupancy parameters for belomarinaite at 500 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
M1(Na1/K1)	0	0	0	0.167 (6)	0.26/0.74
M2(Na2/K2)	0.3333	0.6666	0.75	0.193 (5)	0.74/0.26
S1	0.3333	0.6666	0.25	0.109 (4)	1
O1	0.1921 (10)	0.3842 (19)	0.25	0.220 (11)	0.6667
O2	0.266 (5)	0.532 (10)	0.408 (5)	0.38 (3)	0.3333

Table 19. Coordinates, equivalent atomic displacement and occupancy parameters for belomarinaite at 600 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
M1(Na1/K1)	0	0	0	0.210 (3)	0.26/0.74
M2(Na2/K2)	0.3333	0.6666	0.75	0.52 (4)	0.74/0.26
S1	0.3333	0.6666	0.25	0.115 (2)	1
O1	0.1942 (14)	0.388 (3)	0.25	0.267 (12)	0.6667
O2	0.241 (4)	0.483 (8)	0.378 (5)	0.49 (3)	0.3333

Table 20. Parameters of anisotropic displacements of the atoms (Å^2) of belomarinaite at 500 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
M1	0.170 (7)	0.170 (7)	0.161(8)	0.085 (4)	0	0
M2	0.125 (6)	0.125 (6)	0.329(10)	0.062 (3)	0	0
S1	0.090 (5)	0.090 (5)	0.146 (6)	0.045 (2)	0	0
O1	0.203 (12)	0.132 (12)	0.30 (2)	0.066 (6)	0	0
O2	0.33 (2)	0.47 (6)	0.39 (3)	0.23 (3)	0.12 (2)	0.24 (4)

Table 21. Parameters of anisotropic displacements of the atoms (Å^2) of belomarinaite at 600 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
M1	0.220 (4)	0.220 (4)	0.192(5)	0.1099 (18)	0	0
M2	0.194 (13)	0.194 (13)	1.16(13)	0.097 (7)	0	0
S1	0.096 (2)	0.096 (2)	0.153 (5)	0.0480 (12)	0	0
O1	0.274 (12)	0.190 (12)	0.31 (3)	0.095 (6)	0	0
O2	0.54 (2)	0.44 (8)	0.44 (6)	0.22 (4)	0.00 (3)	0.01 (6)

Table 22. Some bond lengths for belomarinaite at 500 °C.

Link	Length, Å	Link	Length, Å
M1 ($Na_{0.26}$ $K_{0.74}$)		*M2* ($Na_{0.74}$ $K_{0.26}$)	
M1-O1	2.704(7) × 6	*M2-O1*	2.845(7) × 6
M1-O2	2.71(5)× 6	*M2-O2*	2.74(4) × 6
< *M1-O*>.$_{12}$	2.031	< *M2-O*>.$_{12}$	2.792
		S1-O1	1.387(9) × 3
		S1-O2	1.39(4) × 6
		<S1-O>.$_9$	1.389

Table 23. Some bond lengths for belomarinaite at 600 °C.

Link	Length, Å	Link	Length, Å
M1 ($Na_{0.26}$ $K_{0.74}$)		*M2* ($Na_{0.74}$ $K_{0.26}$)	
M1-O1	2.770(9) × 6	*M2-O1*	2.852(12) × 6
M1-O2	2.57(5)× 6	*M2-O2*	2.74(4) × 6
< *M1-O*>.$_{12}$	2.67	< *M2-O*>.$_{12}$	2.792
		S1-O1	1.387(9) × 3
		S1-O2	1.39(4) × 6
		<S1-O>.$_9$	1.389

Deciphering the structure at 800 °C showed that, as at 500 and 600 °C, belomarinaite crystallizes in hexagonal crystal system, $P6_3/mmc$, Z = 2, a = 5.65 (4), c = 8.35 (6) Å, V = 197 (4) Å^3 . Table 24 shows the crystallochemical data for the structure of belomarinaite at 800 °C.

Table 24. - Parameters of refinement of the crystal structure of belomarinaite at 800 °C.

Chemical formula as a result of clarification	**$KNaSO_4$**
Mr (Molecular weight)	197.2 (4)
Crystal system, spacegroup	Hexagonal, $P6_3/mmc$
Temperature (K)	1023
a, *c* (Å)	5.654 (4), 8.353 (6)
V (Å^3)	231.25
Z	2
Radiation	Mo *Kα*
μ (mm^{-1})	2.49
Diffractometer	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Measured, independent, and observable reflexes	1174, 109, 32
R_{int}	0.0210
(sin θ/λ)max (Å-1)	0.672
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.052, 0.097, 1.30

The coordinates, equivalent and anisotropic atom displacement parameters, occupancies, and selected bond lengths are given in Tables 25-27.

Table 25. Coordinates,equivalent atom displacement parameters (Å^2) and occupancy of belomarinaite at 800 °C.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
M1(Na1/K1)	0	0	0	0.202 (8)	0.5/0.5
M2(Na2/K2)	0.3333	0.6666	0.75	0.239 (12)	0.5/0.5
S1	0.3333	0.6666	0.25	0.072 (2)	1
O1	0.201 (3)	0.401 (6)	0.25	0.147 (7)	0.6667
O2	0.296 (5)	0.592 (10)	0.362 (3)	0.147 (7)	0.3333

Table 26. Parameters of anisotropic displacements of the atoms (Å^2) of belomarinaite at 800 °C.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
M1	0.192 (7)	0.192 (7)	0.22(2)	0.096 (4)	0	0
M2	0.221 (14)	0.221 (14)	0.27(2)	0.111 (7)	0	0
S1	0.068 (2)	0.098 (2)	0.079 (5)	0.0341 (12)	0	0
O1	0.274 (12)	0.190 (12)	0.31 (3)	0.095 (6)	0	0
O2	0.54 (2)	0.44 (8)	0.44 (6)	0.22 (4)	0.00 (3)	0.01 (6)

Table 27. Some bond lengths for belomarinaite at 800 °C.

Link	Length, Å	Link	Length, Å
M1 ($Na_{0.5}$ $K_{0.5}$)		*M2* ($Na_{0.5}$ $K_{0.5}$)	
M1-O1	2.87(3) × 6	*M2-O1*	2.84(3) × 6
M1-O2	3.12(5)× 6	*M2-O2*	3.24(6) × 6
< M1-O>.$_{12}$	2.99	*< M2-O>*.$_{12}$	3.04
		S1-O1	1.30(3) × 3
		S1-O2	1.00(3) × 6
		<S1-O>.$_9$	1.1

At 500 and 600 °C there are two independent positions *M*1(K/Na) and *M*2(K/Na) in which the K and Na atoms are partially disordered (*M*1: 0.74/0.26 and *M*2: 0.26/0.74), an S position and two O1 and O2 positions (populations 0.66 and 0.33) (Figure 23a, b). At 800 °C, the structure retains two independent positions *M*1(K/Na) and *M*2(K/Na) in which the K and Na atoms are completely disordered (*M*1: 0.5/0.5 and *M*2: 0.5/0.5), position S and two positions O1 and O2 (with occupancy of 0.66 and 0.33 respectively) (Figure 23 c).

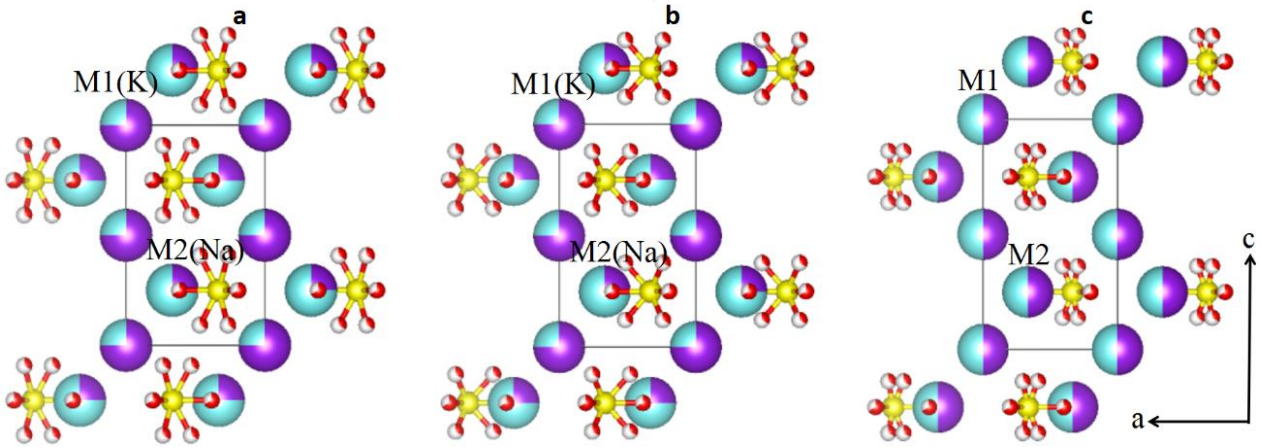

Figure 23. Structures of belomarinaite (a) at 500 °C, (b) at 600 °C and (c) at 800 °C.

3.7. Thermal phase transformations and thermal expansion of belomarinaite

The thermal behavior of the mineral of high-temperature genesis is of undoubted interest. In the present study, the thermal behavior of Belomarinaite was studied *in situ* by the methods of thermal X-ray diffraction of polycrystals in an air atmosphere.

Imaging mode. The method of thermal X-ray diffraction was used to study belomarinaite and its synthetic analogue. The results for the synthetic analogue are given in chapter 5. The synthetic analogue was obtained by heating a mechanical equimolar mixture of potassium and sodium sulfates and studied under cooling. Since the synthetic sample was studied during cooling, the natural belomarinaite was first heated to 800°C in 100°C temperature steps, and only then was the study performed during cooling in finer 10°C steps.

Upon cooling, peaks of the hexagonal BT phase $KNaSO_4$ (described above) to 470 ± 5 ° C and to 480 ± 10°C were observed in the diffraction pattern, respectively (Figure 24). Upon further cooling, the transition to trigonal phase $KNaSO_4$ through the biphase region (between 480 and 460) peaks of both phases were observed at 470°C, below that only trigonal belomarinate peaks were detected-the transition is reversible, as noted in (Eysel et al., 1985). In the diffraction patterns, it is

difficult to mark where the noncentrosymmetric belomarinaite appears, so the transition between the trigonal polymorphs *P-3m1* ↔ *P3m1* was determined by DSC data, the transition temperature was estimated to be approximately 150°C.

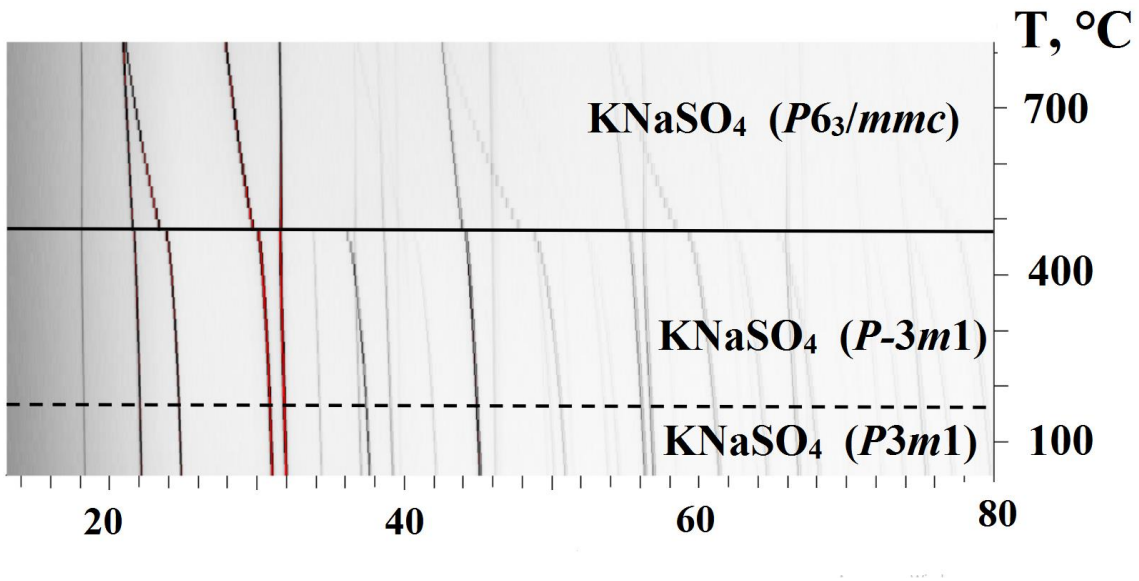

Figure 24. Thermal phase transformation upon cooling in belomarinaite. The horizontal line indicates the phase transition temperature.

Thermal expansion of polymorphs. Plots of the change in parameters and unit cell volume as a function of temperature for all polymorphic modifications are shown in Figure 25. Because the process of thermal expansion is reversible, we can discuss plots of the change in unit cell parameters and volume when heated, although the images were taken when cooled from 800°C.

Figure 25 shows that dependence of parameter *a is a* convex curve, while for parameter *c* and volume *V* it is a concave curve. On the basis of the fact that structural studies of belomarinaite at 300 °C revealed an intermediate polymorph and the parameters and volume from 300 °C begin to curve slightly, it was decided to divide the temperature interval. From room temperature up to 300 °C there is a HT-modification of belomarinaite. From 300 °C to 470 °C there is an intermediate centrosymmetric modification of belomarinaite, isostructural to aftitalite.

For the BT-phase the dependence of the parameter *c* and the volume *V* is convex, and for the parameter *a* we observe a U-shaped dependence with a minimum at 630 °C. The interval of existence of BT-phase was divided into two sections: the first 470-630 °C and the second 640-800 °C. For the first section we used data on the studied structures at 500 and 600 °C, in which K, Na and O atoms are partially disordered. For the second section, we used a model structure at 800 °C in which the K, Na, and O atoms are completely disordered.

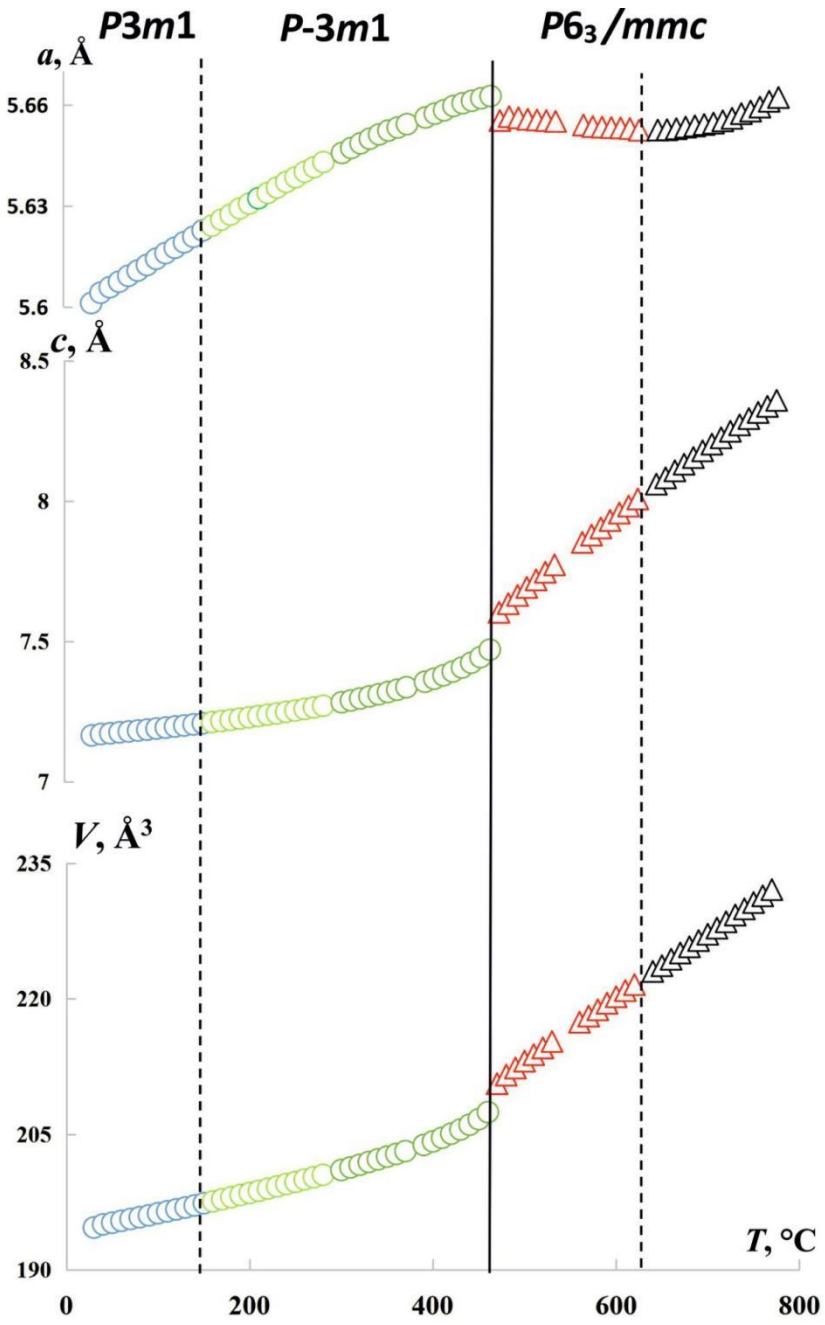

Figure 25. Dependence of parameters and unit cell volume on temperature for the sample of belomarinaite. The vertical line shows the boundaries of phase transitions.

The parameters and volume of all whitomarinite phases were approximated by polynomials of the 2nd degree (Table 28).

Table 28. Equations of approximations for polymorphic modifications of belomarinaite.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
30-150 °C for the LT polymorph of belomarinaite with sp. gr. $P3m1$		
$5.598 + 0.180 \times 10^{-3} \times t - 0.063 \times 10^{-6} \times t^2$	$7.160 + 0.280 \times 10^{-3} \times t + 0.374 \times 10^{-6} \times t^2$	$194.346 + 20.147 \times 10^{-3} \times t + 6.535 \times 10^{-6} \times t^2$
160-470 °C for the intermediate polymorph belomarinaite with sp. gr. $P\text{-}3m1$		
$5.590 + 0.240 \times 10^{-3} \times t - 0.183 \times 10^{-6} \times t^2$	$7.236 - 0.407 \times 10^{-3} \times t + 1.883 \times 10^{-6} \times t^2$	$195.888 + 5.447 \times 10^{-3} \times t + 39.715 \times 10^{-6} \times t^2$
480-630 °C for the HT polymorph of Belomarinaite at 500 and 600 °C with sp. gr. $P6_3/mmc$		
$5.659 + 0.008 \times 10^{-3} \times t - 0.031 \times 10^{-6} \times t^2$	$6.005 + 3.962 \times 10^{-3} \times t - 1.181 \times 10^{-6} \times t^2$	$166.440 + 111.121 \times 10^{-3} \times t - 35.791 \times 10^{-6} \times t^2$
640-800 °C for the HT polymorph of belomarinaite at 800 °C with sp. gr. $P6_3/mmc$		
$5.882 - 0.719 \times 10^{-3} \times t + 0.562 \times 10^{-6} \times t^2$	$6.016 + 3.925 \times 10^{-3} \times t - 1.146 \times 10^{-6} \times t^2$	$185.741 + 48.573 \times 10^{-3} \times t + 15.110 \times 10^{-6} \times t^2$

In all phases the parameters and volume of the unit cell increase with increasing temperature. Sharp anisotropic character of thermal expansion of the intermediate belomarinaite phase is caused by aspiration of value of parameters of its cell to reach value of parameters of hexagonal phase. However, the polymorphic transition is completed without reaching equality of parameters and volume ($a_{НТ}$=5.6568(8) Å ≠ $a_{ВТ}$=5.666(2) Å, $c_{НТ}$=7.492(1) Å ≠ $c_{ВТ}$7.597(1)Å and $V_{НТ}$= 208.3(3)Å^3 ≠ $V_{ВТ}$=210.54(6)Å^3 at T=(470±5°C) for the middle of the two phase region. That is, the parameters make jumps, hence it is a transition of the first thermodynamic kind with a volume jump (ΔV = 2.2 Å^3). The directionality of the polymorphic trigonal-hexagonal transformation agrees with the known tendency of increasing symmetry of matter with increasing temperature. The uniqueness of this polymorphic transformation consists, first of all, in the fact that it reaches its actually complete completion, but there is still a small volume jump.

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 29 and Figure 26 show the thermal expansion coefficients at selected temperatures.

Table 29. Thermal expansion coefficients of belomarinaite

Phase	***T*, °C**	α_a ($\times 10^6$ °C^{-1})	α_c ($\times 10^6$ °C^{-1})	α_V ($\times 10^6$ °C^{-1})
*P*3*m*1	30	32(2)	42(1)	106(3)
	100	30(1)	49(2)	109(2)
	150	28(1)	55(2)	111(2)
P-3*m*1	200	29(1)	48(2)	91(1)
	300	23(2)	99(1)	145(1)
	400	17(1)	149(3)	183(3)
	470	12(2)	183(8)	207(5)
$P6_3/mmc$	470	-17(5)	370(2)	336(2)
	500	-14(2)	358(2)	330(2)
	600	-1(5)	320(3)	318(3)
	630	2(2)	310(3)	314(5)
	640	4(3)	306(2)	314(2)
	700	11(1)	286(1)	308(1)
	750	18(1)	270(1)	306(5)
	800	24(1)	254(2)	302(1)

For the LT polymorph belomarinaite, the expansion along the *c-axis* from 15 to 157×10^{-6} °C^{-1} , while for the BT polymorph belomarinaite, the expansion along the *c-axis* from 370 to 270×10^{-6} °C^{-1} , significantly decreases. The volume coefficient of thermal expansion of the modifications varies in their study intervals for the LT phase from 80 to 200 ($\times10^{-6}$ °C^{-1}) and for the BT phase from 350 to 300 ($\times10^{-6}$ °C^{-1}). The thermal expansion of both modifications is sharply anisotropic, the volume expansion increases by a factor of two during the polymorphic transition; in general, the expansion of the HT modification increases by a factor of about 2 relative to that of the NT-phase.

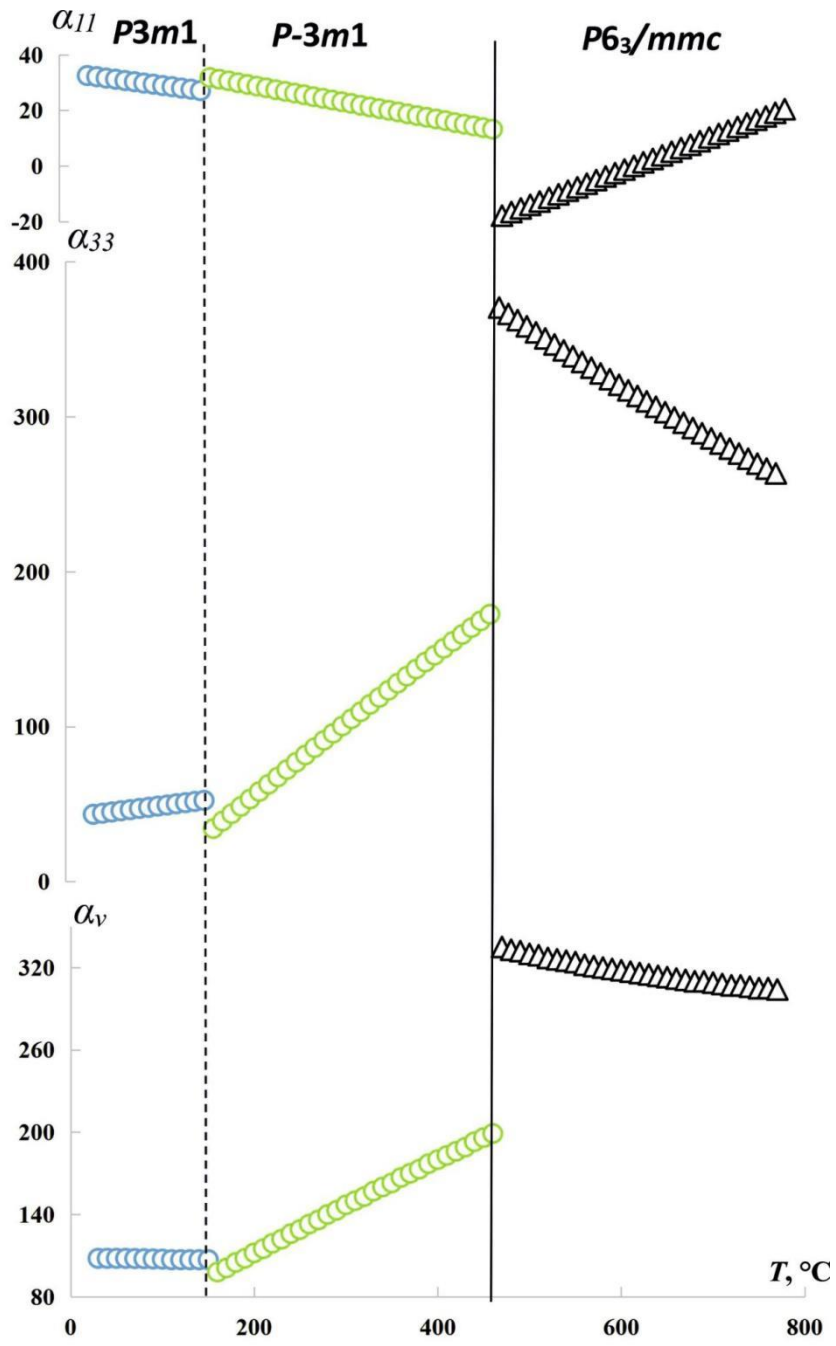

Figure 26. Graphs of the coefficients of the thermal expansion tensor of belomarinaite.

The thermal expansion of belomarinaite is similar to the classical thermal expansion of layered compounds, which explains the maximum thermal expansion of belomarinaite along the *c*-*axis*, *i.e.*, perpendicular to the layers of the pseudodense hexagonal packing (Figure 27).

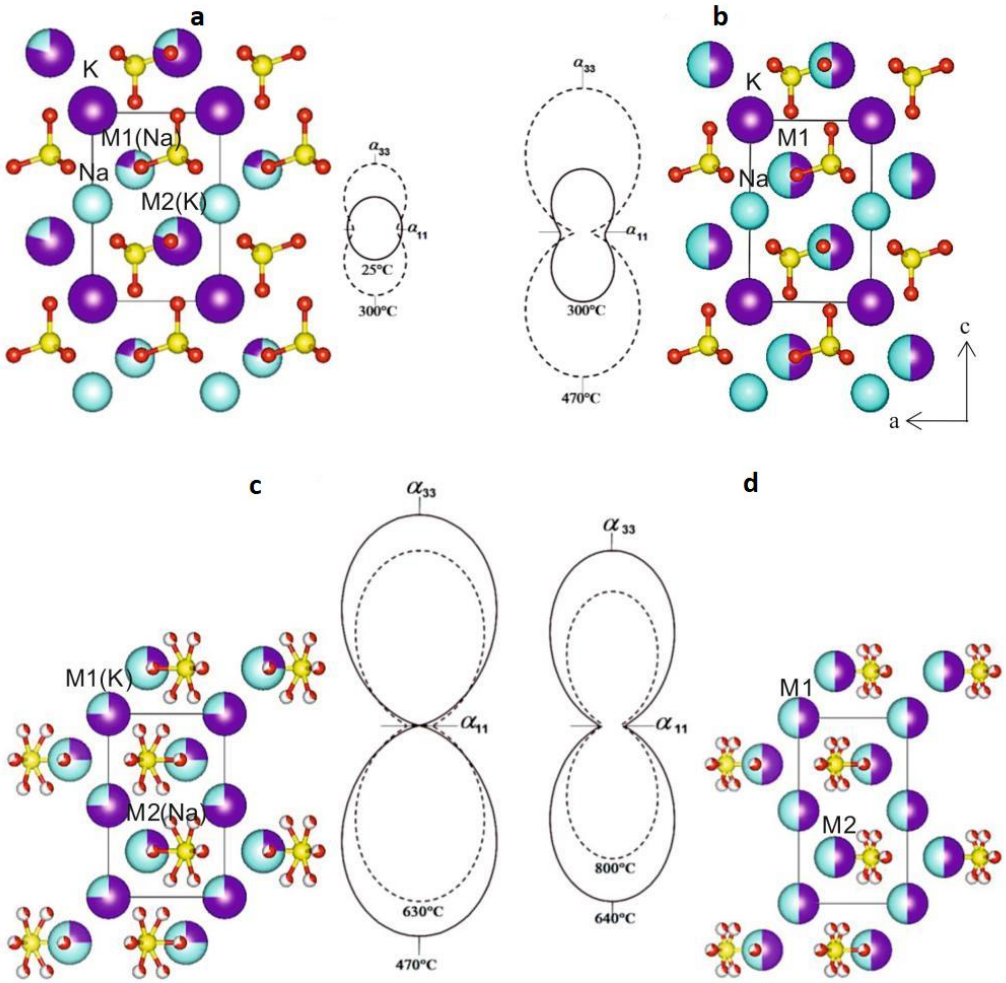

Figure 27. Comparison of cross sections of the thermal expansion tensor of belomarinaite: (a) *P*3*m*1 *polymorph* at 20 °C, (b) *P*-3*m*1 *polymorph* at 300 °C, (c) partially disordered *P*6$_3$*/mmc polymorph* at 600 °C and (d) disordered *P*6$_3$ */mmc polymorph* at 800 °C.

Chapter 4. Synthesis, thermal phase transformations, and thermal expansion of the synthetic analog of voluntate and products of its phase transformations

4.1. Synthesis of an analogue of the new mineral dobrovolskyite

Initially, an attempt was made to synthesize the natural analogue of the mineral petrovite $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ by the solid-phase method, but the synthesis products yielded a phase isostructured to dobrovolskyite ($Na_4Ca(SO_4)_3$) and CuO. Accordingly, these synthesis products were studied by thermo X-ray diffraction. Later, it was decided to synthesize a homogeneous sample that would be stoichiometrically analogous to the natural mineral Volvoskyite $Na_4Ca(SO_4)_3$. The method of synthesis was melt crystallization. The obtained sample, like the previous one, was studied by thermo X-ray diffraction.

Synthesis of $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$

Preparation of petrovite charge $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$, *stoichiometry* $5Na_2SO_4$/ 1 CaSO4/ 1 $CuSO_4$. $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ were used as chemical reagents for synthesis according to stoichiometry: Na_2SO_4, $CaSO_4$, $CuSO_4$. All reagents were incubated at about 600 °C to dry before sampling. The mixture of reagents was ground in an agate mortar. All synthesized samples were stored in a desiccator and $CaCl_2$ was used as a desiccant. The chemical composition of the sample (31.25 Na_2O / 6.25 CaO / 12.5 CuO / 50 SO_3 mol %). Pellets were pressed from the charge at a pressure of 70-80 kg/cm², the pellets were fired in ceramic crucibles in the temperature range of 600 ° C for 60 h.

According to the X-ray phase analysis, the sample contained a minor CuO admixture of about 2%, which was estimated by the Rietveld method. The main phase was isostructural to Na sulfate$_4$ $Ca(SO_4)_3$ (the mineral Voluskite) and close to it in composition. Apparently, the Cu atoms, isomorphically replace the Ca atoms (Shannon crystal radii for R_{cryst} (Cu^{2+}) = 0.87Å, R_{cryst} (Ca^{2+}) = 1.14Å, R_{cryst} (Na^{+}) = 1.16 Å (Shannon, 1976) (for average coordination number value 6). Accordingly, it can be assumed that the main Cu content was incorporated into the Na_4 $(Ca,Cu)(SO_4)_3$ structure .

Synthesis of $Na_4Ca(SO_4)_3$

Preparation of the charge mixture of voluntary $Na_4Ca(SO_4)_3$, *stoichiometry* $4Na_2SO_4$ / 1 $CaSO_4$. To obtain $Na_4Ca(SO_4)_3$ used stoichiometric mixture of reagents Na_2SO_4 and $CaSO_4$, which was prepared similar to the previous synthesis. All reagents were incubated at about 600 °C for drying before sampling. Chemical composition of the sample $Na_4Ca(SO_4)_3$ (33.33 Na_2O / 16.67 CaO / 50 SO_3 mol %).

The mixture of reagents was ground in an agate mortar, tablets were pressed from the charge at a pressure of 70-80 kg/cm², the tablets were burned in ceramic crucibles in the temperature range of 600 °C for 40 hours and then melted at 1000 °C. The resulting melt was poured onto a metal plate and the desired compound, a synthetic analog of dobrovolskyite, was obtained.

4.2. Thermal transformations and thermal expansion of $Na_4Ca(SO_4)_3$

A homogeneous sample of $Na_4Ca(SO_4)_3$ was studied by heating from room temperature to 840 ℃ followed by cooling to room temperature. The temperature step was varied. When heated to 280 ℃, the sample remains homogeneous - there is only a dobrovolskyite mineral analog. In a very narrow temperature range of (300+30)°C, peaks of the HT phase are still preserved and peaks of the HT solid solution based on Na_2SO_4 and the phase $Na_2Ca(SO_4)_2$, corresponding to the mineral glauberite, begin to appear. The diffraction pattern of BT-solid solution corresponds to BT-phases Na_2SO_4 and K_2SO_4 , which are crystallized in hexagonal crystal system with sp.gr. $P6_3/mmc$, with the solid solution of $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ depleted in sodium compared to Na_2SO_4 as a result of heterovalent substitution of sodium atoms $2Na \rightarrow Ca + \square$, that is the decomposition of the dobrovolskyite by reaction $Na_4Ca(SO_4)_3 \rightarrow Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4 + Na_2Ca(SO_4)_2$. Above 330 ℃ there is a solid solution of $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$, calcium-depleted compared to voluskyite, and glauberite. Upon further heating at 530 °C the peaks of the Na_2 phase $Ca(SO_4)_2$ disappear and peaks of the anhydrite-like phase $CaSO_4$, the solid solution is enriched in sodium and depleted in calcium. Above 720 °C these phases homogenize and only the peaks of the BT phase $Na_4Ca(SO_4)_3$ remain until 840 °C.

When cooled to 520 °C, the sample remains homogeneous - there is a hexagonal solid solution of BT-$Na_4Ca(SO_4)_3$. However, at 500 °C the phase begins to decompose with the appearance of $Na_2Ca(SO_4)_2$ and Na_2SO_4 (phase II). At 400 °C, peaks of solid solution HT-Na_{2-x} $Ca_{x/2}$ $\square_{x/2}$ SO_4. Na_{2-x} $Ca_{x/2}$ $\square_{x/2}$ SO_4 does not become homogeneous upon cooling. The transformations occurring in the sample $Na_4Ca(SO_4)_3$, are shown in Figure 28.

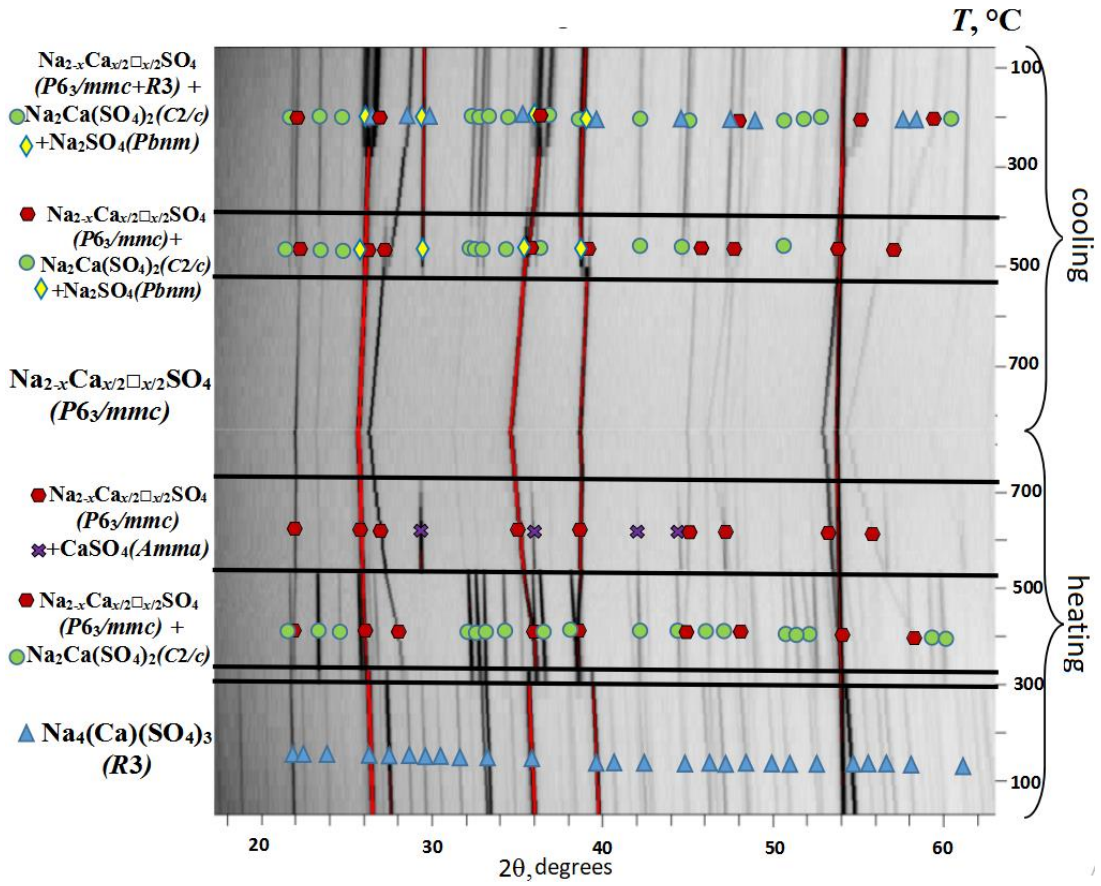

Figure 28. Thermal phase transformations in $Na_4Ca(SO_4)_3$ during heating and cooling. Horizontal lines indicate temperatures of phase transformations in the sample. 2D diffraction pattern.

Temperature dependences of parameters and volume of the unit cell of LT- and HT-phases $Na_4Ca(SO_4)_3$, including also solid solutions with variable chemical composition based on hexagonal HT-phase in heterophase regions upon heating are shown in Figure 29. For comparison, the parameters of the superstructured LT-phase (black circles in the figure) were reduced by a factor of 3 and the volume by a factor of 27. The lower part of Figure 29 shows the change in the quantitative phase composition (wt.%) of the sample according to the Rietveld method at different temperatures.

The change in the quantitative phase composition correlates with the change in lattice parameters and volume of solid solutions with variable chemical composition based on hexagonal BT-phase in two-phase regions. At 300 °C, when the sample begins to decay - the superstructure disappears, but decomposition occurs with the formation of the solid solution $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$, calcium depleted, and glauberite $Na_2Ca(SO_4)_2$, parameter At 440 °C the glauberite content begins to decrease, the HT polymorph $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ increases, with an increase in sodium content. This affects the change in parameters (parameter *a* begins to decrease slightly, and parameter *c* increases

sharply). At 530 °C glauberite peaks disappear and anhydrite-like phase $CaSO_4$ begins to precipitate, which leads to a slight bend in the temperature dependence of the parameters. Above 720 °C the $CaSO_4$ peaks disappear, the $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ structure begins to enrich with calcium. In the range of 730-840 °C, we obtained a presumably BT polymorph of volumetric hexagonal phase Na_2SO_4 .

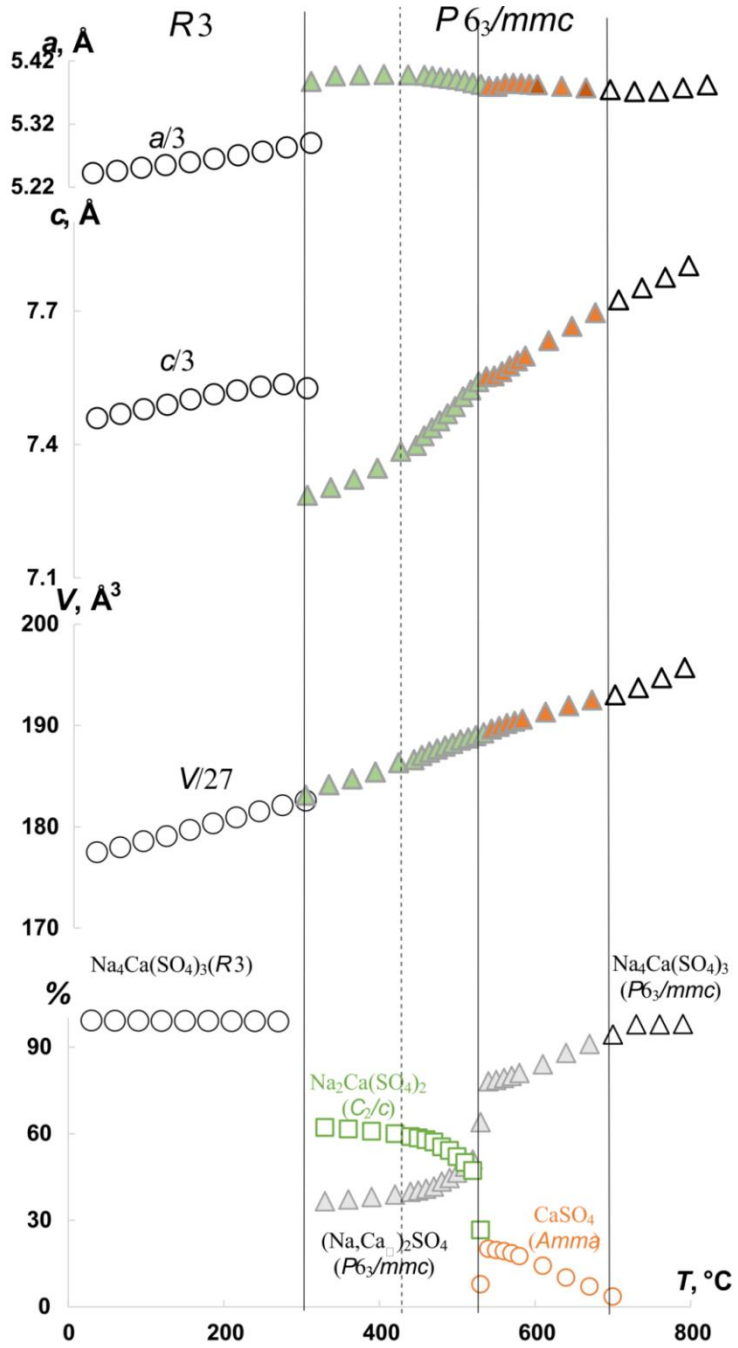

Figure 29. Dependence of the parameters and volume of the unit cell $Na_{2-x}\ Ca_{x/2}\ \square_{x/2}\ SO_4$ upon heating and the change in the mass.% composition of the sample with increasing temperature.

Parameters and volume $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ were approximated by second-degree polynomials,based solid solutions HT-Na_2SO_4 in four intervals with different sodium-calcium ratios predominantly straight lines as there were points (Table 30).

Table 30. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of phases $Na_{2-x}Ca_{x/2}\ \square_{x/2}\ SO_4$.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
*R*3, 30-270 °C		
15.716+0.000329t+ 0.000000589t^2	22.335+0.001253t- 0.000000867t^2	4777.584+ 0.467489t + 0.000195688t^2
*P*6$_3$/*mmc*, 300-420 °C		
5.277+0.000052t	7.015+0.000871t	175.474+0.025923t
*P*6$_3$/*mmc*, 430-520 °C		
5.492-0.000215t	6.682+0.001649t	175.216+0.026597t
*P*6$_3$/*mmc*, 530-720 °C		
5.426-0.000078t	6.975+0.001073t	178.157+0.021422t
*P*6$_3$/*mmc*, 730-840 °C		
5.248+0.000168t	7.114+0.000871t	168.748+0.034183t

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 31 shows the thermal expansion coefficients at selected temperatures.

Table 31. Thermal expansion tensor coefficients, α($\times 10^6$ °C^{-1}), HT and BT of phases $Na_4Ca(SO_4)_3$ and $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}\ SO_4$, contained in heterogeneous regions, at some temperatures.

Phase	t, °C	α_a	α_c	α_V	
$Na_4\ Ca(SO_4\ )_3$ *R*3	30 100 270	26(1) 30(1) 39(2)	53(1) 47(1) 32(2)	105(2) 107(1) 110(2)	Homogeneous phase
Na_{2-x} $Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ *P*6$_3$ */mmc**	300-420	24(2)	95(1)	143(2)	*solid solution* of the permanent composition.
	430-520	26(2)	100(1)	152(3)	*solid solution* of Variable Composition.
	530-720	28(1)	105(1)	161(2)	*solid solution* of Variable Composition.
$Na_4Ca(SO_4)_3$,	730-840	31(2)	112(1)	174(1)	Homogeneous phase

** Biphasic areas:*

- *300-420 °C - HT solid solution.* $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$+$Na_2Ca(SO_4)_2$*, the quantitative phase composition of the sample does not change, the chemical composition of the solid solution is relatively constant*
- *430-520 °C - HT solid solution.* $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$+$Na_2Ca(SO_4)_2$*, the quantitative phase composition of the sample changes that the chemical composition of the solid solution is relatively constant*
- *530-720 °C - HT solid solution.* $Na_{2-x}Ca_x\square_x\ SO_4$+$CaSO_4$

4.3. Thermal transformations and thermal expansion in $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$

A stoichiometric petrovite sample containing a solid solution of Na_4 $(Ca,Cu)(SO_4)_3$ and a minor admixture of CuO was studied by heating to 800 ℃ followed by cooling to room temperature. The temperature step was 20 ℃. The sample $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ contained CuO impurity phase, according to Rietveld at room temperature not more than 2 wt%. With increasing temperature above 440 °C $Na_4(Ca,Cu)(SO)_3$ phase begins to decompose into a hexagonal HT-solid solution of $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, whose diffraction pattern according to Rietveld corresponds to HT-phases Na_2SO_4 and K_2SO_4 (sp. gr. $P6_3/mmc$), β anhydrite $CaSO_4$ (sp. gr. *Amma*) and CuO. Upon further heating around 580 ℃, the CuO (5.8%) peaks increase, the phase peaks $CaSO_4$ decrease in intensity and disappear at 600 °C. At temperatures of 600-680 apparently CuO phase decomposes to form CuO and SO_3 (gas). At further heating up to 800 °C 2 phases remain: BT-solid solution and CuO. However, the percentage of CuO increases and reaches almost 22% at 800°C.

Thus, when heated $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ phase first turns into a hexagonal HT-solid solution of $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, depleted in calcium, and begins to precipitate anhydrite $CaSO_4$ - anhydrous calcium mineral, then increases the copper oxide CuO and disappear peaks anhydrite $CaSO_4$, anhydrite again enter the structure, enriching the solid solution with calcium Based on the chemical composition at 800 °C we obtain a presumably HT-solid solution based on the HT-hexagonal phase Na_2SO_4 approximate composition $(Na,Ca,Cu,\square)_2$ SO_4, vacancies are formed by sodium atom substitution $2Na \rightarrow (Ca,Cu) + \square$, copper content is insignificant, since the CuO admixture is about 22%.

The HT-solid solution and CuO phases continue to persist up to and including 360 °C. But already at 340 °C the transition from BT-phase to HT-solid solution of the initial phase begins, and at 260 °C additional peaks of sodium sulfate (phase II) appear. Up to room temperature the sample contains BT and HT solid solution phases, Na_2SO_4 (phase II) and CuO i.e. upon heating and subsequent cooling the sample $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ and CuO. All transformations occurring in the sample $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, are reflected in Figure 30.

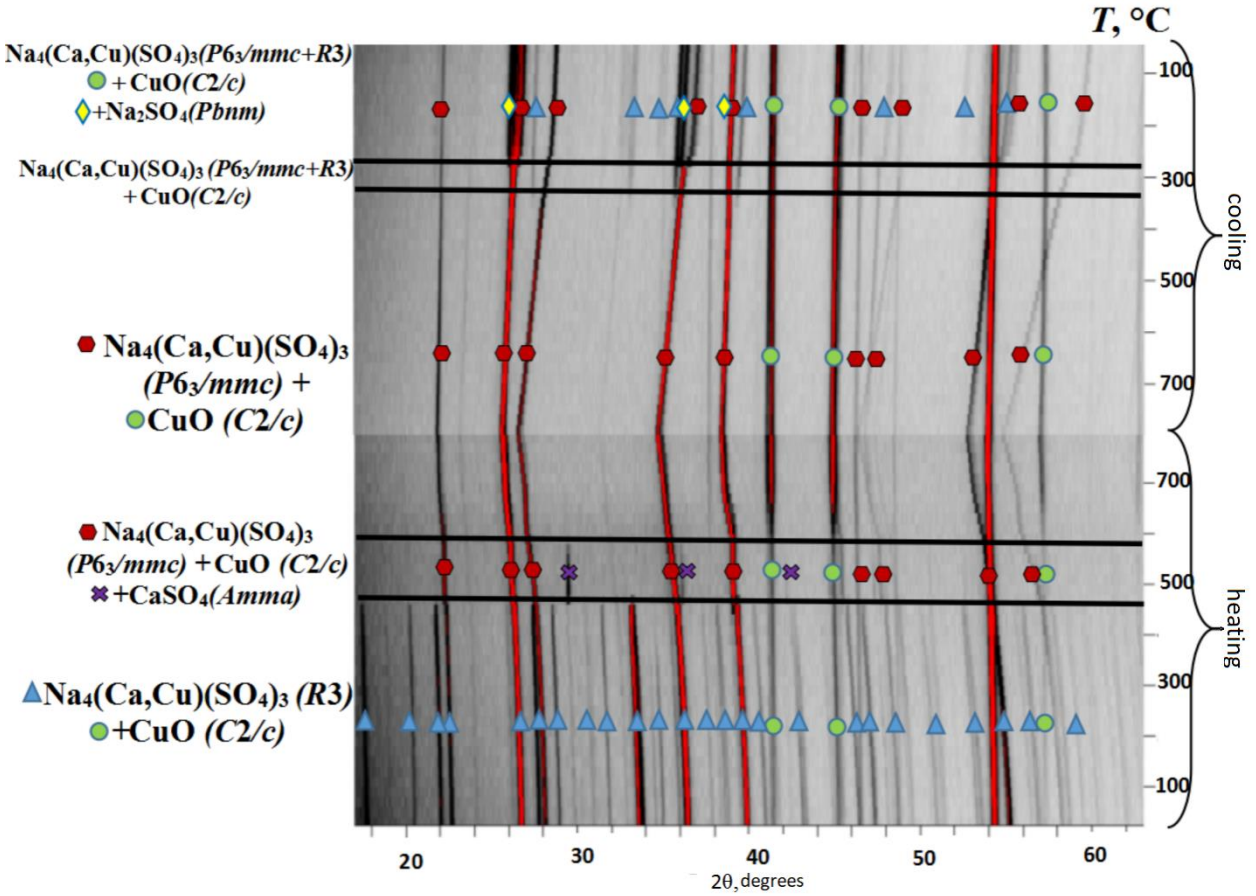

Figure 30. Thermal phase transformations in $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ during heating and cooling. Horizontal lines indicate temperatures of phase transformations in the sample. The diffraction pattern 2D.

Plots of changes in parameters and volume of unit cell of NT- and BT-phases $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ as a function of temperature during heating are shown in Figure 31. For comparison, all LT-phase parameters were reduced by a factor of 3 and the volume by a factor of 27. The lower part of the figure shows the change in quantitative phase composition as a function of temperature. Based on the change in the quantitative phase composition and the change in the parameters and volume of the unit cell, it is possible to judge about the phase transformations occurring in the sample. At 440 °C, when the sample begins to decompose into BT solid solution based on Na_2SO_4 and $CaSO_4$, there is a jump in the parameters and volume of the unit cell - a transition of the first kind. Above 440 °C and up to 600 °C the change of parameter *a* is practically linear. In the interval 600-680 °C, when the anhydrite peaks disappear and the CuO content increases, the parameter *a* starts to increase sharply.

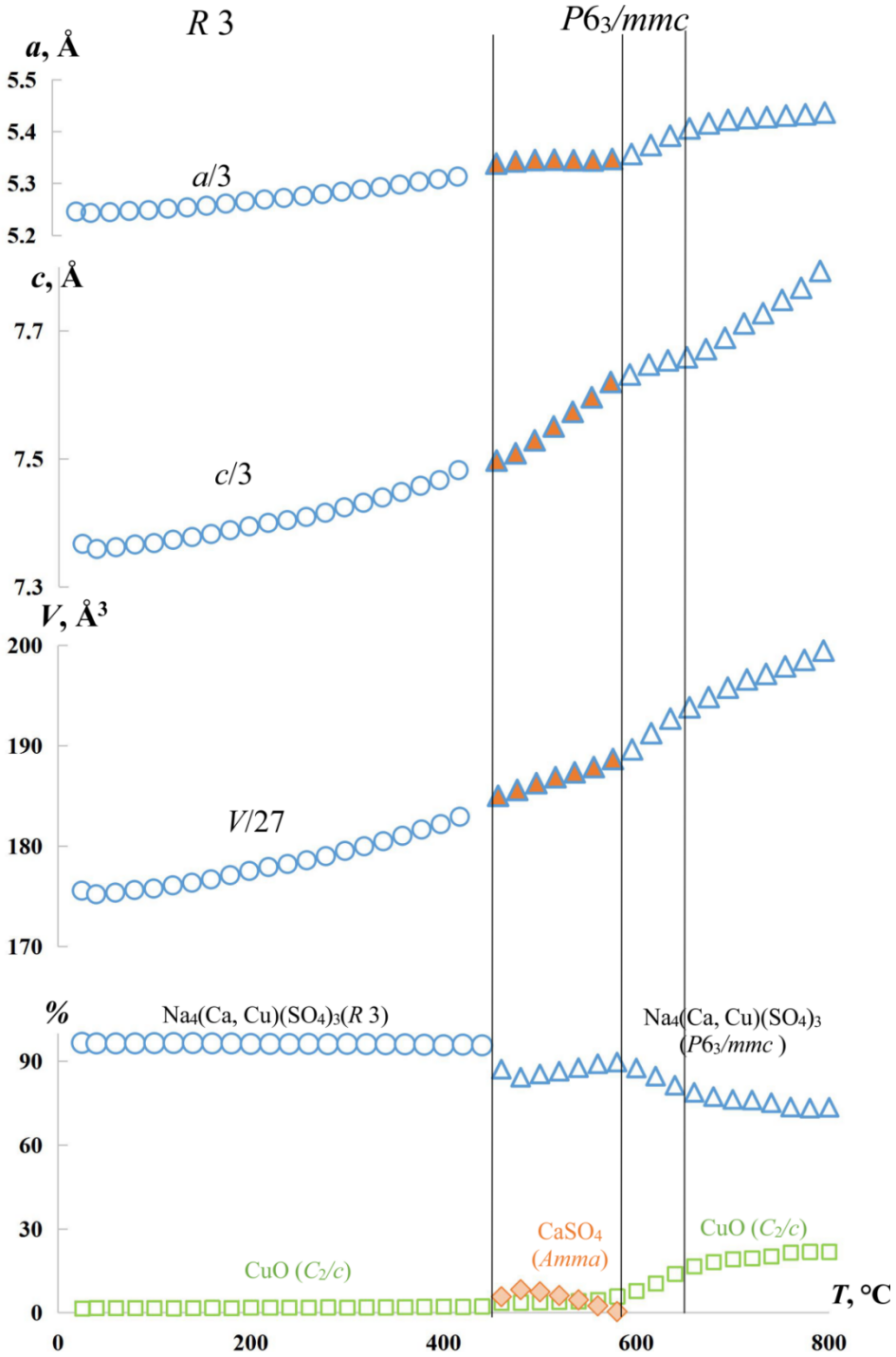

Figure 31. Dependence of the parameters and volume of the unit cell $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ upon heating and the change in the percentage composition of the sample with increasing temperature.

The lattice parameter and volume dependences of the $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ based $Na_4Ca(SO_4)_3$ and HT Na_2SO_4 phases were approximated by 2nd degree polynomials only in the interval 30-440 °C. In the remaining intervals, straight lines were used for approximation due to the small number of points (Table 32).

Table 32. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ phases.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
*R*3, 30-440 °C		
$15.719+0.000227t+0.000000703t^2$	$22.080+0.000130t+0.000001717t^2$	$4725.589+0.1571t+0.000822808t^2$
Фаза $P6_3/mmc$, 450-580 °C		
$5.316+0.000051t$	$7.009+0.001046t$	$171.468+0.029487t$
$P6_3/mmc$, 600-680 °C		
$4.922+0.000728t$	$7.335+0.000494t$	$151.371+0.064201t$
$P6_3/mmc$, 700-800 °C		
$5.311+0.000156t$	$7.000+0.0009868t$	$170.163+0.036534t$

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 33 shows the thermal expansion coefficients at selected temperatures for the $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ phases.

Table 33. Thermal expansion tensor coefficients , $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, LT and HT phases $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, contained in heterogeneous regions, at some temperatures.

sp. gr.	t, °C	α_a	α_c	α_V	Notes
$Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ *R*3*	30	19(1)	13(1)	51(2)	*solid solution* of the permanent composition.
	200	33(1)	37(1)	103(1)	
	440	51(1)	72(2)	174(1)	
$(Na,Ca,Cu,□)_2\ SO_4$ $P6_3/mmc$**	450-580	10(4)	140(4)	160(4)	*solid solution* of Variable Composition.
	600-680	136(3)	65(2)	337(6)	*solid solution* of Variable Composition.
	700-800	29(2)	128(3)	186(4)	*solid solution* of the permanent composition.

* *Two-phase area* $Na_4\ (Ca,Cu)(SO_4\ )_3$ +CuO(2-3%)

** *Biphasic areas:*

- *450-580 °C - HT solid solution.* $(Na,Ca,Cu,□)_2\ SO_4$ +$CASO_4$ +CuO (2-5%)
- *600-680 °C - HT solid solution.* $(Na,Ca,Cu,□)_2\ SO_4$ +CuO (5-20%)
- *700-800 °C - HT solid solution.* $(Na,Ca,Cu,□)_2\ SO_4$ +CUO (20%)

4.4 Comparison of thermal expansion of synthetic analogues of dobrovolskyite

The analysis of the phase composition and thermal transformations of the synthesized samples (Sections 4.2 and 4.3) has shown that upon heating in both samples at first there is dobrovolskyite or solid solution on its basis in the case of stoichiometric petrovite. Dobrovolskyite is a threefold superstructure along all three lattice axes of the trigonal minerals aftitalite and belomarinaite. With increasing temperature, the superstructural reflexes disappear and the phase

mainly transforms into HT-solid solutions $(Na,Ca,Cu,□)_2SO_4$ based on HT Na_2SO_4 with varying content of (Ca,Cu) and vacancies □ as a result of heterovalent isomorphic substitutions 2Na ↔ (Ca,Cu) + □ due to formation of impurity phases. It is indicative that $Na_2Ca(SO_4)_2$ and $CaSO_4$ sulfate are present, while sulfate $CuSO_4$ appears to decompose immediately with the formation of CuO and the release of volatile SO_3 components. It was noted in (Vergasova et al., 2007) that CuO is usually found in association with copper minerals as a secondary mineral. A number of minerals such as malachite ($Cu_2[CO_3](OH)_2$), melanotallite (Cu_2OCl_2), ponomarevit ($K_4Cu_4OCl_{10}$), cuprite (Cu_2O), dolerophanite (Cu_2OSO_4) and pipite ($K_2Cu_2O(SO_4)_2$), which begin to decompose into CuO with increasing temperature (Filatov, 1990).

Figure 32 shows graphs of changes in parameters and unit cell volume from the temperature of the double sulfates - synthesized samples of dobrovolskyite and sample with stoichiometry of petrovite containing a solid solution of $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ based on dobrovolskyite and CuO, as well as the decomposition products of these samples - the studied HT double sulfates based on Na_2SO_4 and HT-phase Na_2SO_4 .

Comparison of the parameters of the LT-synthetic analog of dobrovolskyite and the solid solution $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (Figure 32, left) formed in the case of petrovite synthesis shows that the parameters *a* for these samples are almost equal, while the *c* parameter values of the $Na_4Ca(SO_4)_3$ phase are larger than $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, obviously due to the smaller copper atom in the octahedral environment as compared to the calcium atom. The Shannon radii of Na, Ca and Cu are R_{cr} (Na^+) = 1.16 Å, R_{cr} (Ca^{2+}) = 1.14 Å, R_{cr} (Cu^{2+}) = 0.87 Å (Shannon, 1976). That is, the structure-sensitive parameter for Ca ↔ Cu substitutions in dobrovolskyite is the parameter *c*.

Figure 32 on the right shows the dependences of the parameters of the high-temperature *P*6$_3$/*mmc*-phases $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (blue triangles), $Na_{2-x}Ca_{x/2}\ □_{x/2}\ SO_4$ (black triangles) and Na_2SO_4 (red squares). Parameters *c* $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ and $Na_{2-x}Ca_{x/2}\ □_{x/2}\ SO_4$ are practically equal, because actually all amount of copper is included in CuO and the chemical composition of the above two phases is almost the same, while the parameter *c* HT-Na_2SO_4 is smaller, which is caused by the larger size of calcium atoms compared to sodium atoms.

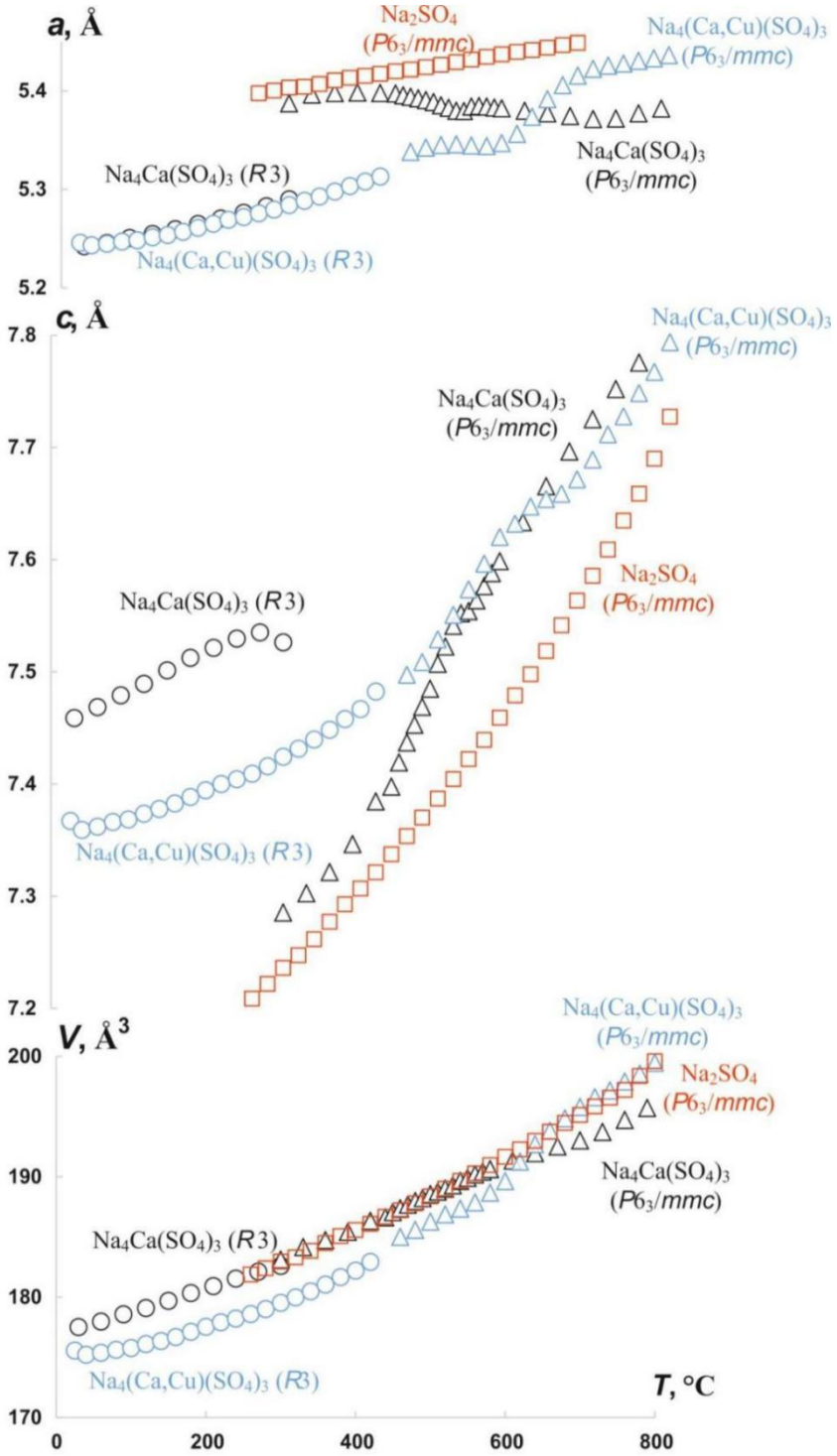

Figure 32. Dependence of parameters and unit cell volume of LT phases $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (blue circles), $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ (black circles) and right HT phases $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ (blue triangles), $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ (black triangles).

The parameter *a* for the HT phase $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ is initially slightly greater than for the HT phase $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, but with increasing temperature the parameters *a* of both phases begin to converge and at 620 °C become equal. With further increase in temperature the parameter *a* for BT phase $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ continues to decrease, and for HT phase $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ to increase.

In the interval 300-420 °C parameters *a* and *c* for HT phases $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ and Na_2SO_4 become very close to each other. This is explained by the fact that during heating $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ Ca is impoverished (the phase corresponding to the mineral glauberite began to leave).

Parameters and volume of LT- and HT-modifications $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ and $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ show sharply anisotropic thermal expansion (Table 34), up to compression in plane *ab* (parameter *a*) of HT-modification $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$. Compression is caused by a change in the chemical composition of the HT-phase - its calcium content changes (see Section 4.2).

Table 34. Main values of the thermal expansion tensor, α ($\times 10^6$ °C^{-1}), of LT- and HT-phases $Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$/$(Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$ and solid solutions based on HT-phase at some temperatures.

Phase	*t*, °C	α_a	α_c	α_V
*R*3	40	27(1)/20(1)	52(1)/14(1)	106(2)/54(1)
	100	30(1)/25(1)	47(1)/23(1)	107(1)/73(1)
	270	39(2)/38(1)	32(2)/48(2)	110(2)/124(1)
$P6_3/mmc$	700	30(1)/29(2)	108(1)/128(3)	168(2)/186(4)
	800	31(1)/28(2)	112(1)/127(3)	174(2)/183(4)

Table 34 shows that the thermal expansion of the phases of the structural type dobrovoskyite ($Na_{2-x}Ca_{x/2}\square_{x/2}SO_4$ and $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$) in general decreases with Ca → Cu substitution due to the decrease in the radius of copper atoms compared to calcium. It should be noted that the parameter *a* is structurally insensitive to such substitutions, whereas the parameter *c* is structurally sensitive to such substitutions in the volumetric structure.

The superstructure $a_{dobr}\approx 3a_{bel}$, $c_{добр}\approx 3c_{bel}$ dobrovolskyite by HT-belomarinaite. It was mentioned in (Shablinskii et al. , 2021) that the structure of volvoskyite is a superstructure in relation to aftitalite-like structures. The studied and described in Chapter 3 the structure of the HT polymorph of belomarinaite suggests that the structure of dobrovolskyite will also be a superstructure in relation to it. The ratio of the cells of belomarinaite and dobrovolskyite are related by the ratio $a_{dobr}\approx 3a_{bel}$, $c_{dobr}\approx 3c_{bel}$. The parameters of these structures are related in the same way as for the LT modification. Table 35 shows the crystallographic data of some similar minerals and chemical compounds.

Table 35. Crystallographic data of belomarinaite and similar minerals and chemical compounds.

Mineral	formula	sp. gr.	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	Link
Aphthitalite	$K_3Na(SO_4)_2$	*P*-3*m*1	5.68	7.30	204	Okada, Osaka, 1980
Belomarinaite	$KNa(SO_4)$	*P*3*m*1	5.60	7.17	195	Filatov et al., 2019
HT Belomarinaite	$KNa(SO_4)$	$P6_3/mmc$, 600 °C	5.67	8.02	224	This work
Natroaftitalite	$KNa_3(SO_4)_2$	*P*-3*m*1	5.60	7.15	194	Shchipalkina et al., 2020.
Metathenardite	Na_2SO_4	$P6_3/mmc$	5.34	7.08	175	Pekov et al. , 2016
	α-K_2SO_4(800°C)	$P6_3/mmc$	5.94	8.37	256	Miyake et al. , 1980
Bubnovaite	$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$	*P*31*c*	10.80	22.01	2225	Gorelova et al., 2016.
Hanksite	$Na_{22}K(SO_4)_9(CO_3)_2Cl$	$P6_3/m$	10.49	21.24	2024	Kato, Saalfield, 1972
Dobrovolskyite	$Na_4Ca(SO_4)_3$	*R*3	15.72	22.01	4713	Shablinskii et al. , 2021

Chapter 5. Thermal behavior of materials system Na_2SO_4 -K_2SO_4

5.1 Methods for the synthesis double sulfates of the systems Na_2SO_4 -K_2SO_4, Li_2SO_4 - Na_2SO_4 and Li_2SO_4 -K_2SO_4

To obtain the double sulfate system Na_2SO_4 -K_2SO_4 initially attempted its standard solid-phase synthesis in the temperature range 500-800°C with a holding time of 5 to 20 hours. The results of the synthesis were not always homogeneous phases and it was difficult to identify when the formation and homogenization of the phases begins and ends.

Therefore, instead of the traditional solid-phase synthesis of double sulfates for the systems Na_2SO_4-K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4-K_2SO_4 a charge mixture of mechanical components with different ratios was prepared and they were X-rayed in the thermal X-ray unit under heating to 800°C, studying the formation of the desired phases up to their homogenization, followed by cooling to study (Shorets et al. 2021; 2022). In chapters 5 and 6 all stoichiometric ratios for the studied samples and imaging conditions are described in detail.

5.2. Thermal phase transformations and thermal expansion of polymorphs Na_2SO_4

The first chapter (literature review) describes in detail the polymorphic transformations occurring in sodium sulfate Na_2SO_4 with temperature. However, thermal expansion coefficients have not been previously determined for all phases. In particular, for the phase *Cmcm*-Na_2SO_4 , which is metastable, the expansion has not been studied. Earlier in (Filatov, 1990) the results of a high-temperature study of Na_2SO_4 , including for the *Fddd* and $P6_3/mmc$ space groups were published. In that work, they were also refined to compare with other KTRs of the system Na_2SO_4-K_2SO_4, and their parameters and volumes. Figure 33 shows the thermographic experiment for sodium sulfate Na_2SO_4. The reagent Na_2SO_4 was heated from room temperature to 700 °C and then cooled to room temperature. The temperature step for heating was 20 °C and 25 °C for cooling.

At room temperature, the sample corresponded to rhombic V phase Na_2SO_4, sp. gr. *Fddd.* According to data from (Filatov, 1990; Tanaka, 1991) the transition from rhombic to hexagonal crystal system occurs at 237-240 °C. According to the data of our experiment, there are 2 polymorphic modifications at 250 °C - peaks of V phase remain and peaks of HT-hexagonal I phase begin to appear, i.e. there are two phases at this temperature, which indicates a transition of the first kind. Above 250 °C the V phase peaks disappear and the HT modification Na_2SO_4 remains up to 700 °C.

Upon cooling, metastable phase II could not be established and phase I below 250 °C changed to rhombic phase III with sp. gr. *Cmcm.* These data are in good agreement with (Bo Chen et al., 2014).

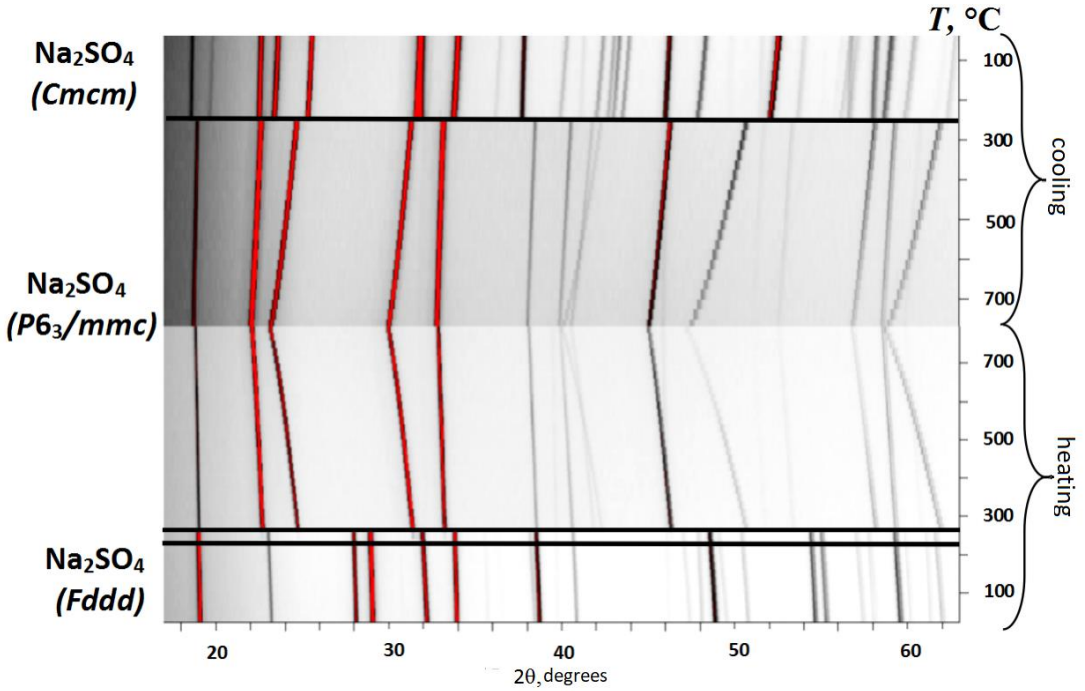

Figure 33. Thermal phase transformations in Na_2SO_4. The lines indicate the temperatures of phase transitions. 2D diffraction pattern (Saprykina et al. , 2018).

In this work for the first time it was possible to study thermal expansion of metastable III phase, in figure 34 there is comparison of its parameters and cell volume with other obtained phases Na_2SO_4. For all obtained phases of sodium sulfate cell parameters *a, b, c* and cell volume *V* as a function of temperature were approximated by polynomials of the second degree.

The parameters and volume of all polymorphs were approximated by polynomials of degree 2 (Table 36).

Table 36. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of phases Na_2SO_4 .

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
Fddd, 30-230 °C			
$5.853+0.000061t+0.000000052t^2$	$9.801+0.000368t+0.000000204t^2$	$12.287+0.000203t+0.000000195t^2$	$705.020+0.045531t+0.0000033712t^2$
$P6_3/mmc$, 260-800 °C			
$5.361+0.000131t-0.000000012t^2$	$5.361+0.000131t-0.000000012t^2$	$7.107+0.000235t+0.000000637t^2$	$176.995+0.013663t+0.000016521t^2$
Cmcm, 30-230°C			
$5.605+0.000091t-0.000000244t^2$	$8.935+0.000272t+0.000000524t^2$	$6.951+0.000186t+0.000000437t^2$	$348.462+0.025833t+0.000027231t^2$

The values of the thermal expansion coefficients calculated by polynomials using the TTT software package (Bubnova et al., 2013) at some temperatures are shown in Table 37.

Table 37. Thermal expansion tensor coefficients, $\alpha(\times 10^6\ ^\circ C^{-1})$, LT and HT phases of Na_2SO_4 at some temperatures .

Phase	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
Fddd	30	11(1)	39 (1)	18(1)	67(2)
	100	12 (1)	42(1)	20(1)	74(1)
	200	15(1)	47(1)	24(1)	86(2)
P6$_3$/mmc	300	22 (1)	22(1)	84(1)	129(1)
	500	22(1)	22(1)	117(1)	160(1)
	800	22(1)	22(1)	159(2)	198(2)
Cmcm	30	14(1)	34(1)	31(1)	78(2)
	100	7.6(2)	42(1)	39(1)	89(2)
	230	-4(2)	57(1)	55(2)	108(3)

Figure 34 shows graphs of changes in the parameters and volume of the unit cell from the temperature of all three polymorphs obtained. This graph shows that for all phases the parameters and volume increase with increasing temperature. However phase III parameter *a* practically does not change and moreover it exhibits insignificant negative thermal expansion (contraction) in the temperature range 200-250 °C.

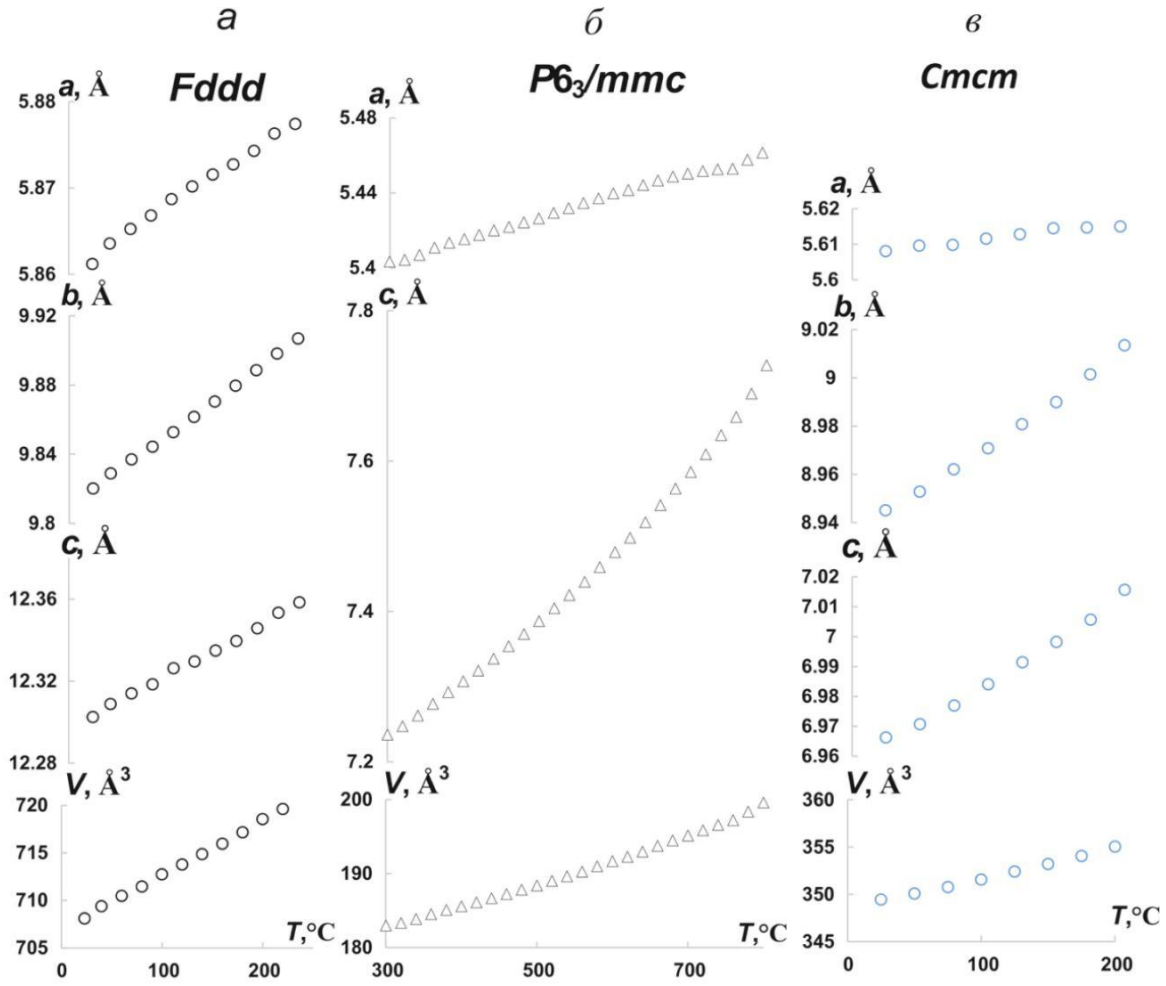

Figure 34. Dependence of parameters and unit cell volume of phases Na_2SO_4 (a) *Fddd,* (b) *P*6$_3$/mmc, (c) *Cmcm.*

Figure 35 (a) shows the structure *of the Cmcm-polymorph* in the *ab* projection and its structural relationship with the HT polymorph. The structure has two independent Na atoms and isolated groups SO_4. The dotted line shows the distance between the two Na atoms and it is 9.04 Å, in the structure of the hexagonal modification (*P*6$_3$/mmc) (Figure 35 (b)) this distance is 9.42 Å.

The anisotropy of thermal strains in all phases of sodium sulfate consists in a greater expansion along the *c-axis.* For the rhombic modification (*Fddd*) the moderate anisotropy is consistent with the length-consistent bonds in the NaO_6 octahedron. Na-O distance = 2.32 (2 bonds), 2.44 (2) and 2.48 (2) Å according to (ICSD-81506), while the sharp strain anisotropy of the hexagonal phase (*P*6$_3$/*mmc*), may indicate a pronounced layered nature of its crystal structure.

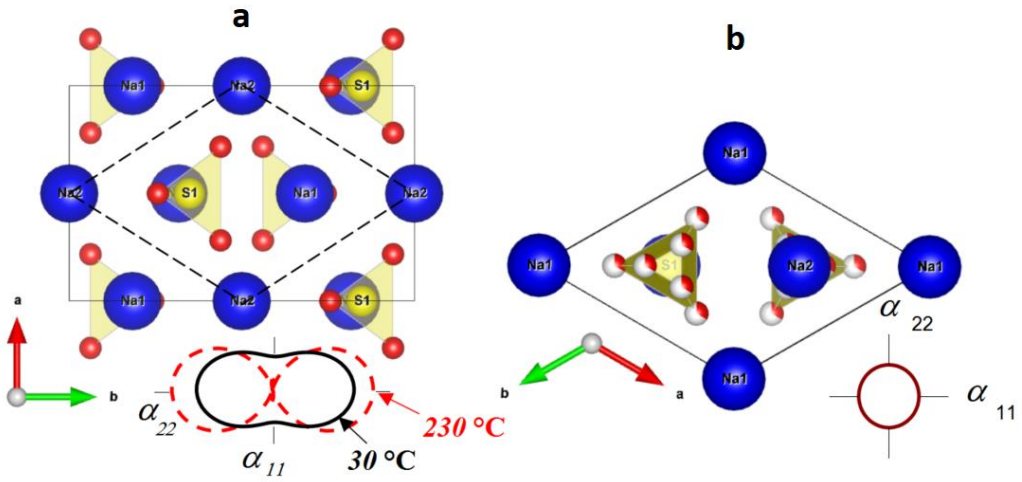

Figure 35. Structural continuity of the reversible polymorphic transition *Cmcm*↔ *P*6$_3$/mmc. Crystal structures of the *Cmcm* phase in the *ab* projection (a), and *P*6$_3$/*mmc* in the *ab* projection (b) and their thermal expansion coefficient figures (dashed lines are the distances between Na atoms (Saprykina et al. 2018).

5.3 Thermal phase transformations and thermal expansion of polymorphs K_2SO_4

Potassium sulfate (reagent K_2SO_4) was investigated by heating from room temperature to 940 °C, in steps of 20 °C. When cooling the study was not carried out because the polymorphic transition in this sulfate has already been repeatedly studied, for example in (Krishnan et al., 1979). In this work it was studied for comparison with other sulfates of system under study Na_2SO_4-K_2SO_4 .

Figure 36 shows that at room temperature and up to 580°C the sample crystallizes in rhombic crystal system with sp. gr. *Pmcn. As in the* study of sodium sulfate, a small region was found in which there are peaks of HT and LT phases at once (only at 600°C), the sample undergoes the well-known phase transition into hexagonal crystal system (pr. gr. *P*6$_3$/mmc*).* Above 600°C up to 940°C K_2SO_4 exists in the form of a BT phase. This phase transition is very often used for instrument calibration, it occurs at 584°C, but in our case we observe it only at 600°C because of the large temperature step.

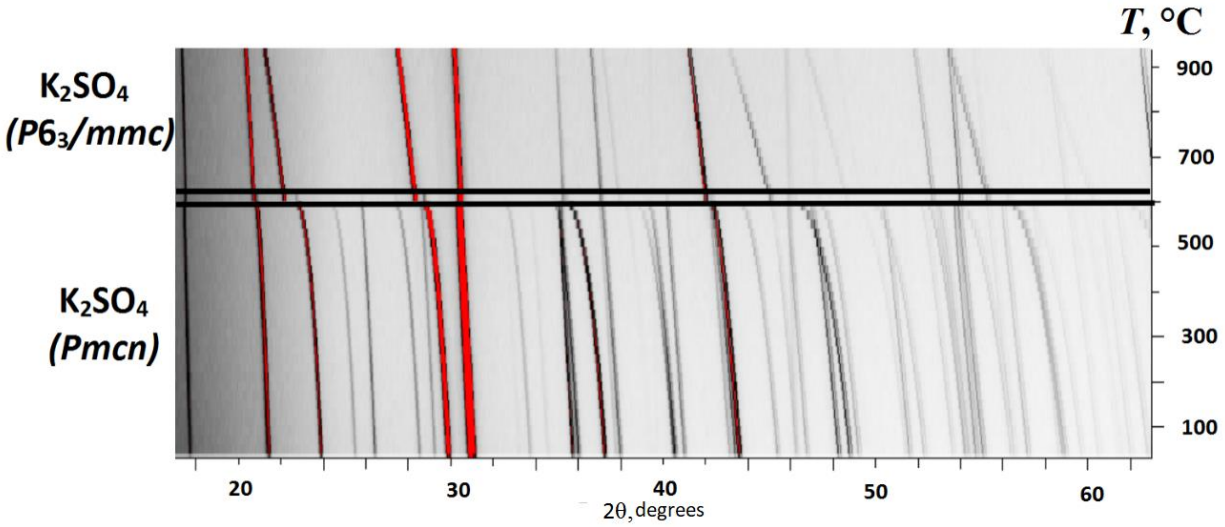

Figure 36. Thermal phase transformations in K_2SO_4 . The line indicates the phase transition temperature. Diffraction pattern 2D.

For the obtained potassium sulfate phases, the cell parameters *a*, *b*, *c* and cell volume *V* as a function of temperature were approximated by polynomials of the second degree (Table 38).

Table 38. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of the phases K_2SO_4 .

a(*t*), Å	*b*(*t*), Å	*c*(*t*), Å	*V*(*t*), Å^3
Pmcn, 30-580 °C			
5.766+0.000209t+ 0.000000015t^2	10.065+0.000365t- 0.000000072t^2	7.488+0.000035t+ 0.000000806t^2	434.67 + 0.032821t + 0.000048551t^2
*P*6$_3$ /*mmc*, 600-940 °C			
5.847+0.000015t+ 0.000000101t^2	5.847+0.000015t+ 0.000000101t^2	7.820+0.000030t+ 0.000000651t^2	232.477-0.001075t+ 0.*000030512t*^{2}

The values of the thermal expansion coefficients calculated from the polynomials at some temperatures are shown in Table 39.

Table 39. Thermal expansion tensor coefficients, α(×10^6 °C^{-1}), LT and HT phases K_2SO_4 at some temperatures.

Phase	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
Pmcn	30	39(2)	37 (2)	6(1)	82(2)
	300	37 (1)	32(1)	73(2)	142(2)
	580	36(3)	25(3)	139(2)	200(3)
*P*6$_3$/*mmc*	600	24 (1)	24(1)	102(1)	150(3)
	800	29(1)	29(1)	129(1)	187(1)
	940	32(3)	32(3)	146(2)	210(2)

Section 5.5 shows the dependences of the parameters and unit cell volume for HT phase K_2SO_4 in comparison with other sulfates of the system Na_2SO_4-K_2SO_4 .

5.4. Thermal phase transformations and thermal expansion of double sulfates in the system Na_2SO_4 -K_2 SO_4

In the system Na_2SO_4-K_2SO_4, 7 intermediate samples, a mechanical mixture of sodium and potassium sulfates $(Na_{1-x}\ K_x)_2SO_4$: x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50, 0.60, 0.75, and 0.90 were studied by thermography.

The synthesis is described above (section 5.1) and in the article (Shoretz et al. 2021). All samples were heated to 800 °C and then cooled to room temperature. Figures 37-43 show the temperature dependence of the diffraction patterns of all the studied samples. As can be seen, when heated all samples have a similar pattern of phase transformations, the intensity of peaks of different phases varies from sample to sample due to changes in the initial quantitative composition of the mixture. All phase transformations occurring in seven samples can be described as follows (difference in temperature $\pm$10 °C): at room temperature and up to 240 °C the samples were two-phase - they contained LT-phases of potassium and sodium sulfates. In the 240-260 °C interval we can even see peaks of three phases at once: low-temperature potassium and sodium sulfates and HT modification of Na_2SO_4 . And already above 260 °C there is a transition of the LT modification of Na_2SO_4 to the high-temperature one.

Even starting to observe from 150 ℃ for the potassium phase and from 300 ℃ for the sodium phase, the slope of the branches changes, reflecting changes in phase composition. The K_2SO_4-based phase is enriched with sodium: its parameters decrease. The sodium phase is enriched with potassium: its parameters increase. Between 550-680 °C homogenization occurs and a homogeneous hexagonal solid solution is formed $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$.

In contrast to heating, where we observe a similar pattern for all 7 samples, the patterns are different when cooling. In Figures 37, 38, 42 and 43 we can see that the solid solution based on potassium and sodium sulfates for samples with x = 0.10, 0.25, 0.75 and 0.90 decays upon cooling, but for samples with x = 0.40, 0.50, 0.60 the single phase remains. Below we will consider each sample in more detail.

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10. This sample was heated to 300 °C for 2 hours before the thermorengineering study. In consequence, we observed two polymorphic modifications of Na_2SO_4 V and III at once upon heating. In Figure 37 on cooling, we can see that when the homogeneous solid solution reached 200 °C, it began to decompose into two phases, Na_3KSO_4 (natroaftitalite) and II polymorph of sodium sulfate with sp. gr. *Pbnm.* At 120 °C, the II polymorph Na_2SO_4 transforms into III with sp.gr. *Cmcm* and it persists until room temperature together with the phase Na_3KSO_4 .

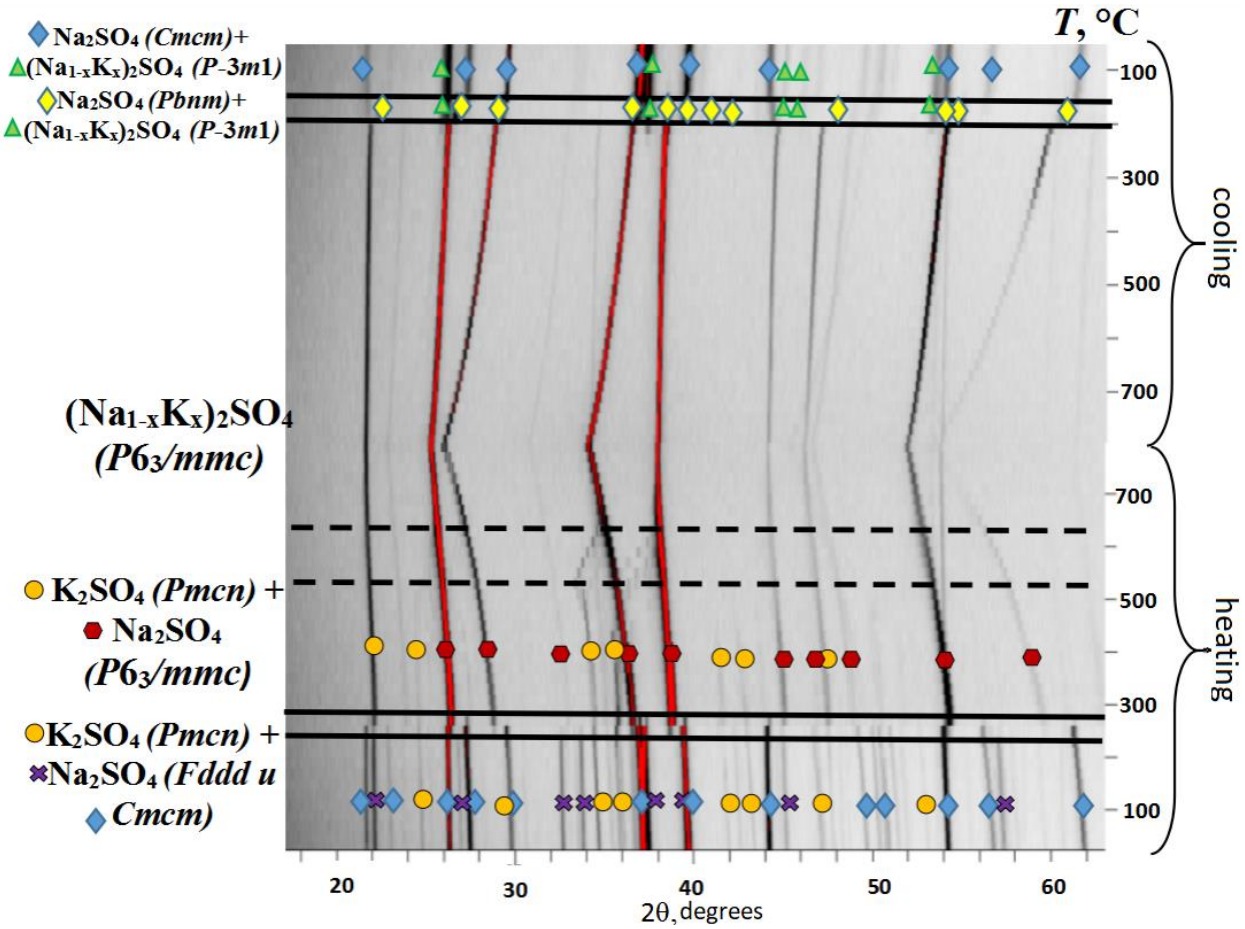

Figure 37. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and potassium sulfate under heating and cooling with stoichiometry $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10. The lines indicate the temperatures of phase transitions. The diffraction pattern 2D.

Parameters and volume of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$,x = 0.10 were approximated by polynomials of the second degree. The equations of approximations for some phases received at cooling are presented in table 40.

Table 40. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10 when cooling .

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
P-3m1, 30-200 °C		
$5.561+0.000111t+0.000000589t^2$	$6.99-0.000525t+0.000005179t^2$	$187.466-0.006703t+0.000134816t^2$
$P6_3/mmc$, 220-800 °C		
$5.401+0.000220t-0.000000123t^2$	$7.130+0.000871t+0.000007744t^2$	$180.148+0.014838t+0.000025509t^2$

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor in the RTT software package (Bubnova et al., 2018). Table 41 shows the thermal expansion coefficients for some phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.10 at the selected temperatures obtained during cooling.

Table 41. Thermal expansion tensor coefficients, $\alpha(\times 10^6\ ^\circ C^{-1})$, NT and BT phases $(Na_{1-x}\ K_x)_2SO_4$, x = 0.10 at some temperatures.

Phase	t, °C	α_a	α_c	α_V
P-3*m*1*	40	21(2)	12(5)	54(5)
	100	18(1)	72(3)	108(2)
	200	10(2)	220(2)	240(5)
*P*6$_3$ */mmc*	250	34(1)	107(1)	175(2)
	600	13(1)	193(1)	219(1)
	800	9(2)	309(1)	327(2)

** Biphasic areas:*

- *30-120 °C - NT solid solution* $(Na_{1-x}\ K_x)_2SO_4$+Na_2SO_4*(Cmcm)*
- *140-200 °C - NT solid solution* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$+Na_2SO_4*(Pbnm)*

$(Na_{1-x}\ K_x)_2\ SO_4$, x = 0.25. It can be seen in Figure 38 on cooling that the homogeneous solid solution began to decompose to form the phase, Na_3KSO_4 (Natroaftitalite), when reaching 400 °C. At 200 °C, the high-temperature hexagonal modification changes into the II polymorph of sodium sulfate with pr. gr. *Pbnm*, which was not encountered in the study of pure sulfate Na_2SO_4 and this polymorph persists until room temperature.

Parameters and volume of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x =0.25 were approximated by polynomials of the second degree. The equations of approximations for some phases received at cooling are presented in table 42.

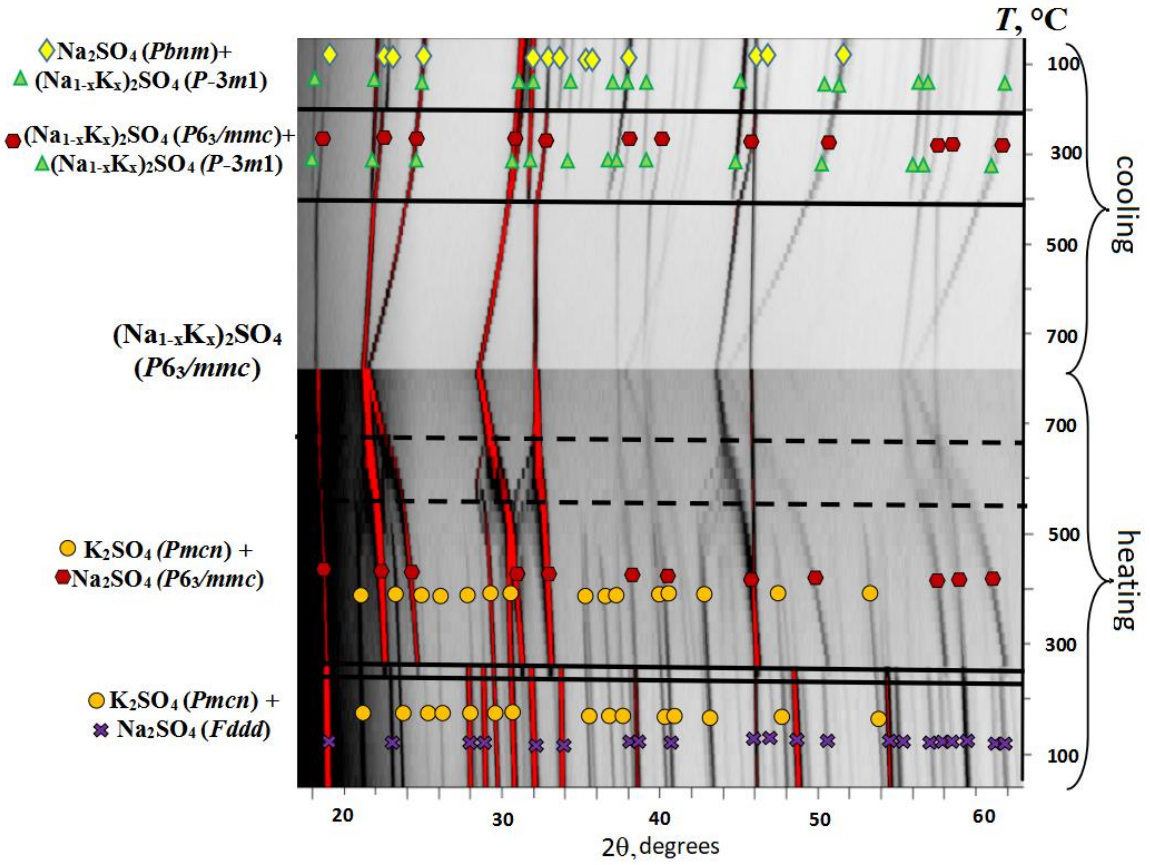

Figure 38. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and potassium sulfate under heating and cooling with stoichiometry $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.25$. The lines indicate the phase transition temperatures (Shoretz et al. 2021). 2D diffraction pattern.

Table 42. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of phases obtained by cooling $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.25$.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (P-3m1), 30-380 °C			
$5.574+0.000137t+0.000000003t^2$	$5.574+0.000137t+0.000000003t^2$	$7.053+0.000285t+0.000001105t^2$	$189.816+0.016835t+0.000031490t^2$
Na_2SO_4 (*Pbnm*), 30-180 °C			
$5.282+0.000009t+0.000001002t^2$	$9.454+0.000130t+0.000000141t^2$	$7.059+0.000432t+0.000000193t^2$	$352.580+0.027652t+0.000081036t^2$
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ ($P6_3/mmc$), 400-800 °C			
$5.550+0.000007t+0.000000010t^2$	$5.550+0.000007t+0.000000010t^2$	$7.15-0.000169t+0.000001986t^2$	$190.916-0.004631t+0.000054516t^2$

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 43 shows the thermal expansion coefficients for some phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.25$ at the selected temperatures obtained during cooling.

Table 43. Thermal expansion tensor coefficients, α(×10^6 °C^{-1}), NT and BT phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, *x* = 0.25 and the metastable phase Na_2SO_4*(Pbnm)* at some temperatures.

Phase	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
Na_2SO_4 *(Pbnm)**	40	17(4)	15(3)	63(3)	95(3)
	100	39(2)	17(1)	66(2)	122(2)
	180	69(2)	19(2)	70(2)	158(2)
P-3*m*1*	40	24(2)	24(2)	53(5)	101(2)
	100	25(2)	25(1)	71(3)	121(2)
	300	25(2)	25(2)	131(2)	181(2)
$P6_3$ */mmc*	400	3(1)	3(1)	197(1)	203(4)
	600	3(1)	3(1)	285(1)	291(1)
	800	4(1)	4(2)	356(1)	364(4)

** Biphasic area:*

- *30-180 °C - NT solid solution* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ +Na_2SO_4 *(Pbnm)*

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, *x* = 0.40. Before the thermorengenography study, this sample was heated to 300 °C for 2 hours for dehydration. As a consequence, we observed two polymorphic modifications of Na_2SO_4 V and III upon heating. In Figure 39, we can observe all the thermal phase transformations that occurred with the sample. On cooling, this sample does not disintegrate, and at 460 °C it completely transforms into the phase $KNaSO_4$ (belomarinaite) maintaining its homogeneity up to room temperature.

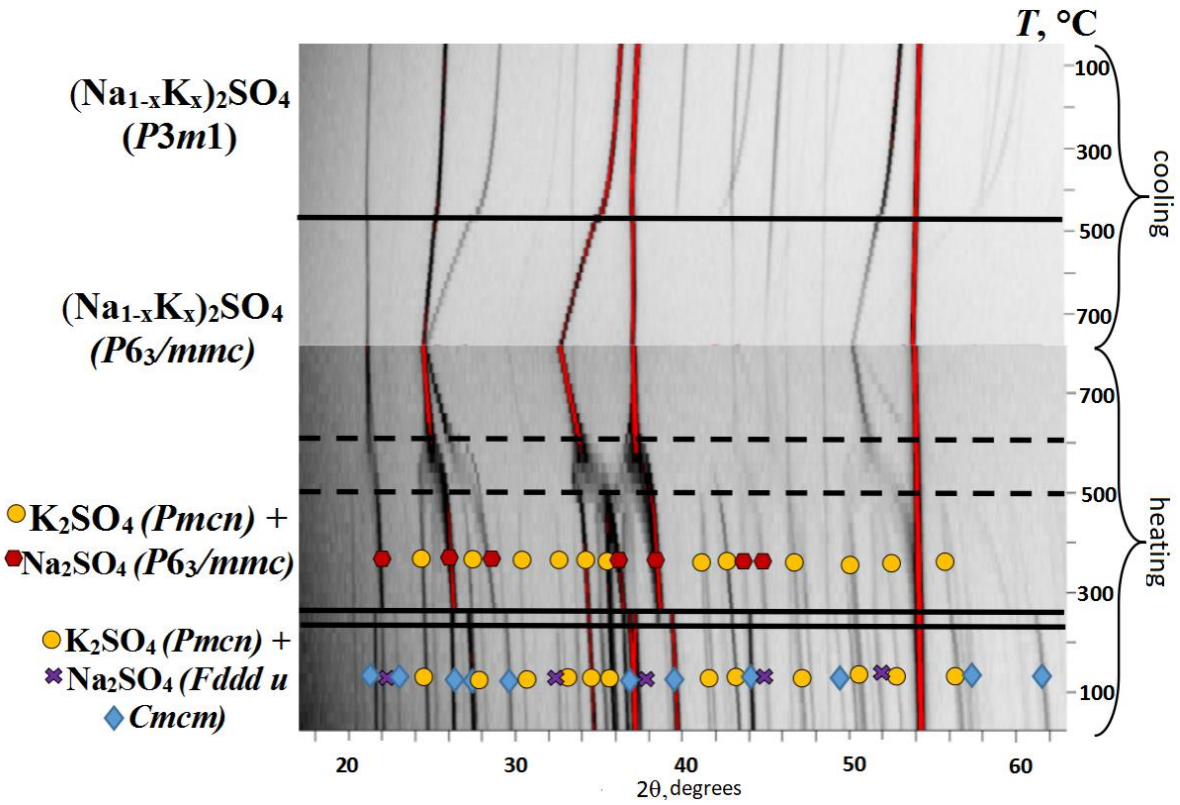

Figure 39. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and potassium sulfate under heating and cooling with stoichiometry $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, *x* = 0.40. The lines indicate the temperatures of phase transitions. The diffraction pattern 2D.

Parameters and volume of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x =0.40 were approximated by polynomials of the second degree. The equations of approximations for some phases received at cooling are presented in table 44.

Table 44. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of phases during cooling $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40 .

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$P3m1$, 30-460 °C		
$5.569+0.000191t-0.000000110t^2$	$7.103+0.000214t+0.000000707t^2$	$190.858+0.018822t+0.000012399t^2$
$P6_3/mmc$, 480-800 °C		
$5.706-0.000299t+0.000000248t^2$	$6.217+0.003091t-0.000000399t^2$	$176.714+0.061554t+0.000008188t^2$

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 45 shows the thermal expansion coefficients for some phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.40 at the selected temperatures obtained during cooling.

Table 45. Thermal expansion tensor coefficients, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, LT and HT phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x= 0.40 at some temperatures.

Phase	t, °C	α_a	α_c	α_V
$P3m1$	40	33(2)	38(5)	104(2)
	100	30(2)	50(3)	110(2)
	400	5(2)	234(2)	244(2)
$P6_3/mmc$	500	-9(1)	351(1)	333(2)
	600	0(2)	329(1)	329(1)
	800	16(1)	294(1)	326(2)

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.50. In figure 40 it is possible to observe all thermal phase transformations that took place with the sample with a 1:1 ratio. They are described in more detail in chapter 3 since the sample with similar stoichiometry is completely the same as the data obtained for the mineral belomarinaite. When cooling this sample does not decompose like the previous one, and at 480 °C it completely transforms into the phase $KNaSO_4$ (belomarinaite) maintaining its homogeneity up to room temperature.

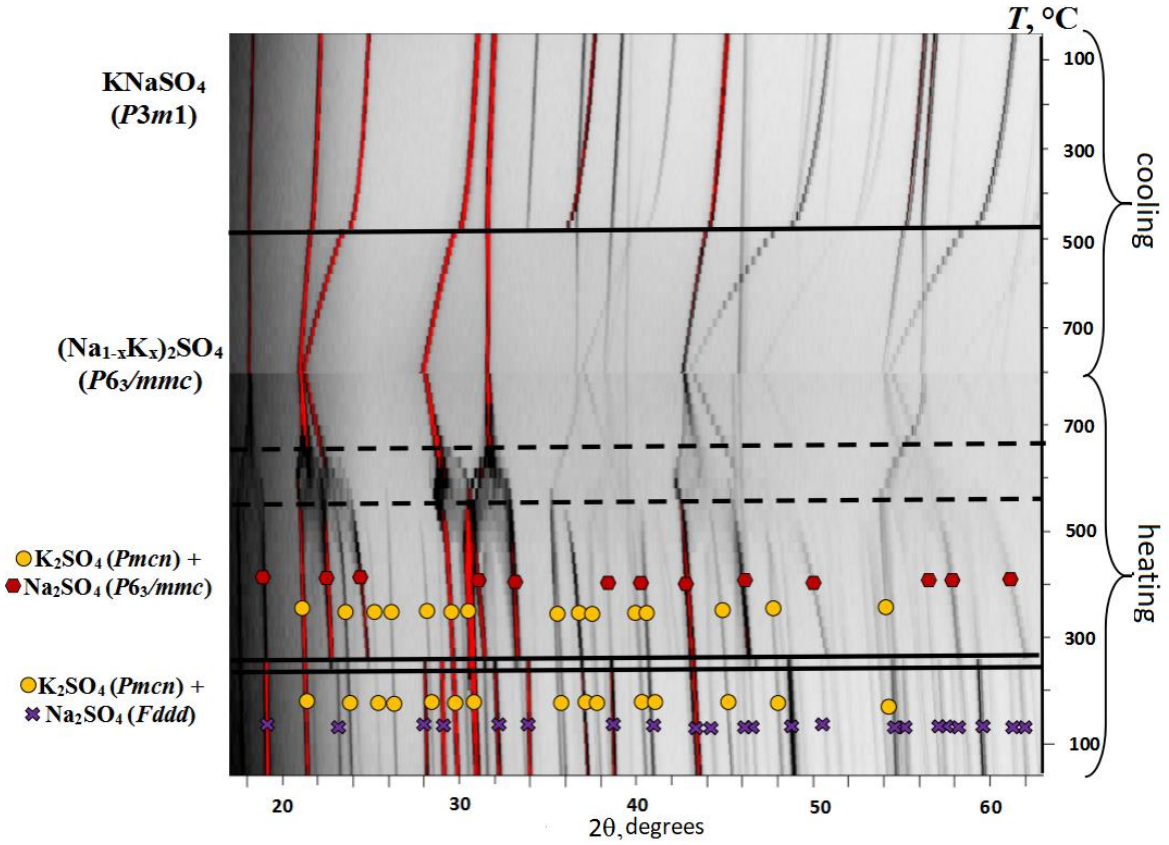

Figure 40. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and potassium sulfate under heating and cooling with stoichiometry $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.50. The lines indicate the phase transition temperatures (Shoretz et al. 2021). 2D diffraction pattern.

The parameters and volume of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x=0.50 were approximated by polynomials of the second degree. Table 28 shows thermal expansion coefficients for Belomarinite phases at selected temperatures. They fully coincide with the thermal expansion coefficients obtained in the study of the synthetic analogue.

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60. This sample was heated to 300 °C for 2 hours for dehydration before the thermorengentography study. During heating, we observed two polymorphic modifications of Na_2SO_4 V and III at once (Figure 41). The thermal phase transformations occurring with this sample are similar to those with stoichiometry $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.50 and x = 0.40. This solid solution also does not disintegrate upon cooling, and at 480 °C and completely transitions to the $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ ($P3m1$) phase and retains its homogeneity up to room temperature.

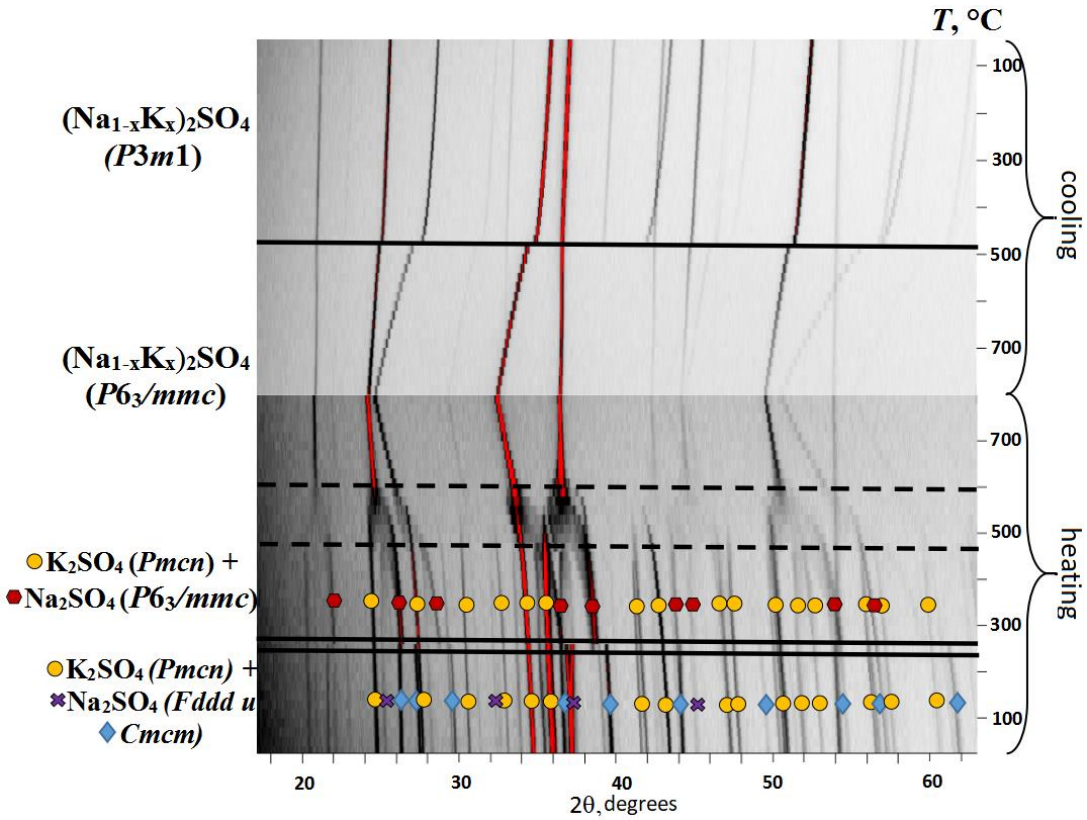

Figure 41. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and potassium sulfate under heating and cooling with stoichiometry$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60. The lines indicate the temperatures of phase transitions. The diffraction pattern 2D.

Parameters and volume of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60 were also approximated by polynomials of the second degree. In table 46 the equations of approximations for some phases received at cooling are presented.

Table 46. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of phases during cooling $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60.

*P*3*m*1, 30-460 °C		
$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$5.629+0.000183t-0.000000054t^2$	$7.230+0.000325t+0.000000230t^2$	$198.428+0.021879t+0.000003318t^2$
*P*6$_3$/*mmc*, 480-800 °C		
$5.756-0.000202t+0.000000212t^2$	$6.262+0.003492t-0.000000809t^2$	$180.942+0.076966t-0.000004702t^2$

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 47 shows the thermal expansion coefficients for some phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60 at the selected temperatures obtained during cooling.

Table 47. Thermal expansion tensor coefficients, α(×10^6 °C^{-1}), LT and HT phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.60 at some temperatures.

Phase	t, °C	α_a	α_c	α_V
*P*3*m*1	40	32(2)	47(1)	111(1)
	200	28(2)	57(3)	113(2)
	400	29(2)	123(2)	181(2)
*P*6$_3$ */mmc*	500	1(1)	328(1)	330(2)
	600	9(2)	298(1)	316(1)
	800	23(1)	244(1)	290(2)

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75. On cooling for this sample the homogeneous phase does not persist. Between 460 and 440 °C the HT solid solution begins to decompose into 2 phases - K_2SO_4 (sp.gr. *Pmcn*) and K_3NaSO_4 (aftitalite) (Figure 42). Below 440 °C, the HT modification completely disappears and the two phases persist until room temperature.

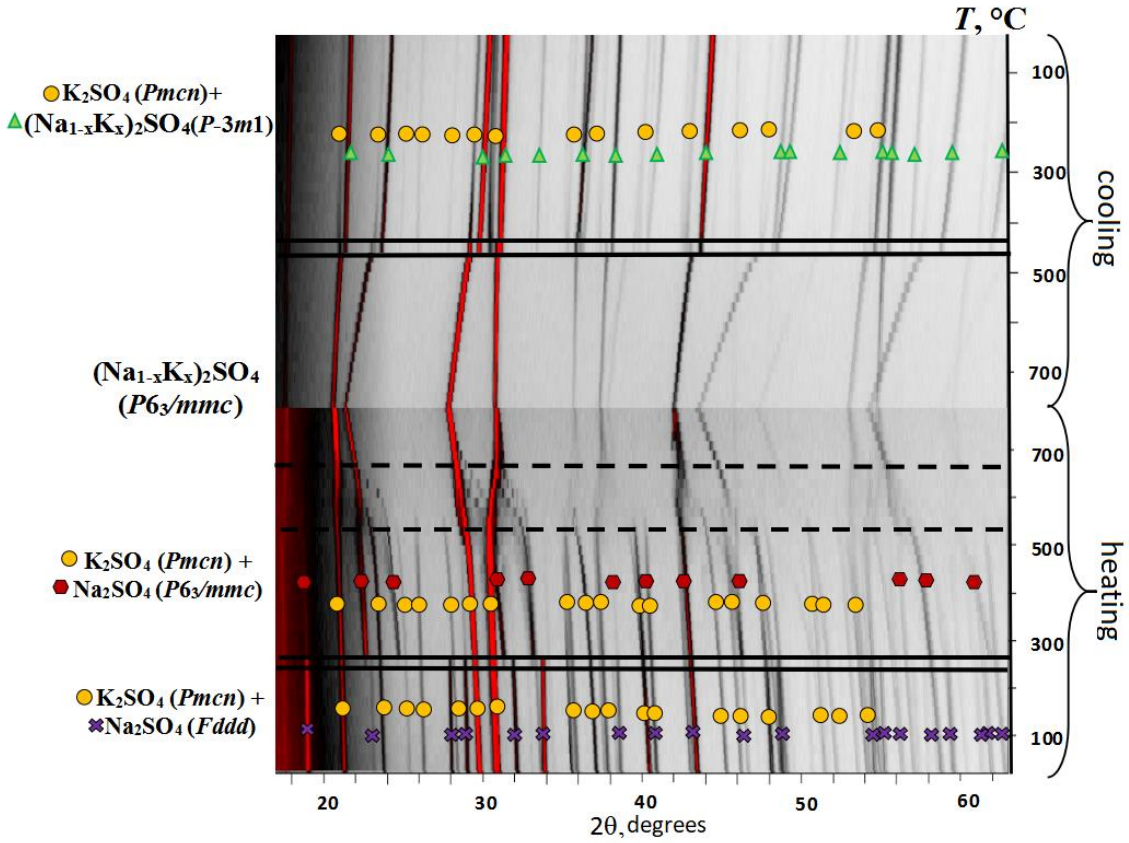

Figure 42. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and potassium sulfate under heating and cooling with stoichiometry $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75. The lines indicate the phase transition temperatures (Shoretz et al. 2021). 2D diffraction pattern.

Parameters and volume of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 were approximated by polynomials of the second degree. The equations of approximations for some phases received at cooling are presented in table 48.

Table 48. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of some phases obtained by cooling $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x=0.75 .

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (*P*-3*m*1), 30-440 °C			
$5.658+0.000203t-0.000000090t^2$	$5.658+0.000203t-0.000000090t^2$	$7.288+0.000304t+0.000000349t^2$	$202.080+0.022926t+0.000000432t^2$
K_2SO_4 (*Pmcn*), 30-440 °C			
$5.763+0.000320t-0.000000436t^2$	$9.372+0.004203t-0.000005541t^2$	$7.450+0.000285t+0.000000354t^2$	$430.688+0.067928t-0.000043628t^2$
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ ($P6_3/mmc$), 460-800 °C			
$5.706+0.000146t-0.000000041t^2$	$5.706+0.000146t-0.000000041t^2$	$6.644-0.002626t-0.000000629t^2$	$187.145+0.085187t-0.000019444t^2$

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 49 shows the thermal expansion coefficients for some phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 at the selected temperatures obtained during cooling.

Table 49. Thermal expansion tensor coefficients, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, LT and HT phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 and K_2SO_4 phase *(Pmcn)* at some temperatures.

Phase	t, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
K_2SO_4 *(Pmcn)**	40	49(2)	42(2)	42(2)	133(2)
	200	25(2)	33(1)	56(2)	114(2)
	380	0(2)	0(2)	71(2)	71(4)
P-3*m*1*	40	35(2)	35(2)	45(5)	115(2)
	200	29(2)	29(1)	60(3)	118(2)
	400	23(2)	23(2)	78(2)	124(2)
$P6_3/mmc$	500	18(1)	18(1)	256(2)	292(4)
	600	16(1)	16(1)	234(1)	266(1)
	800	14(1)	14(2)	194(1)	222(4)

** Biphasic area:*

- *30-440 °C - LT solid solution* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ +K_2SO_4 *(Pmcn)*

$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90. This sample was heated to 300 °C for 2 hours before the thermorengineering study. As a consequence, we observed two polymorphic modifications of Na_2SO_4 V and III immediately upon heating (Figure 43). This sample also does not retain homogeneity upon cooling, in the 520-440 °C LT range the solid solution begins to decompose to

form K_2SO_4 (sp. gr. *Pmcn*). And below 440 °C BT the hexagonal modification $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ changes to NT K_3NaSO_4 (sp. gr. *P*-3*m*1) and two phases persist until room temperature.

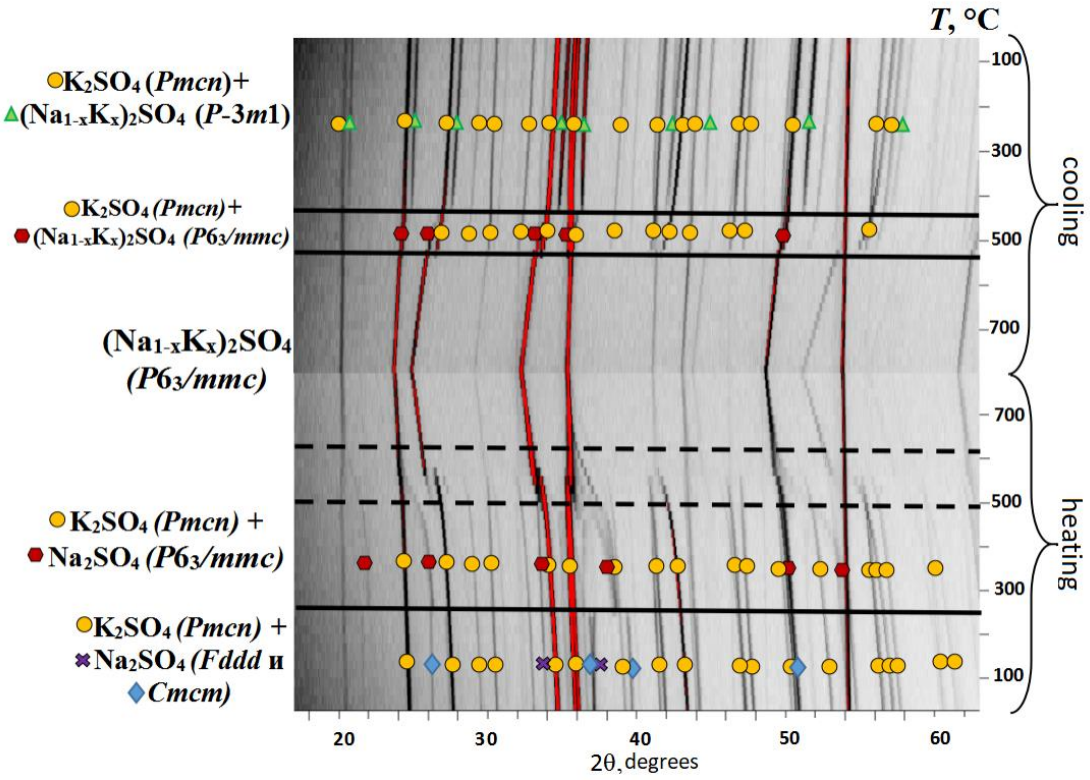

Figure 43. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and potassium sulfate under heating and cooling with stoichiometry $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90. The lines indicate the temperatures of phase transitions. The diffraction pattern 2D.

Parameters and volume of phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$,x = 0.90 were approximated by polynomials of the second degree. The equations of approximations for some phases received at cooling are presented in table 50.

Table 50. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of some phases obtained by cooling $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x=0.90.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ (*P*-3*m*1), 30-420 °C			
$5.665+0.000221t-0.000000138t^2$	$5.665+0.000221t-0.000000138t^2$	$7.303+0.000359t+0.000000182t^2$	$203.131+0.024217t-0.000003978t^2$
K_2SO_4 (*Pmcn*), 30-520 °C			
$5.754+0.000262t-0.000000140t^2$	$10.054+0.000427t-0.000000328t^2$	$7.454+0.000285t+0.000000331t^2$	$431.331+0.054791t-0.000003887t^2$
$(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$ ($P6_3/mmc$), 440-800 °C			
$5.788+0.000062t+0.000000074t^2$	$5.788+0.000062t+0.00000000074t^2$	$7.359+0.001066t-0.000000146t^2$	$213.839+0.034095t+0.000012704t^2$

Using the approximation coefficients, we calculated the main values of the expansion tensor using the RTT program (Bubnova et al., 2018). Table 51 shows the thermal expansion coefficients for some phases $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.90 at the selected temperatures obtained during cooling.

Table 51. Thermal expansion tensor coefficients, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, LT and HT phases $(Na_{1-x}\ K_x)_2SO_4$, x= 0.90 and K_2SO_4 phase *(Pmcn)* at some temperatures.

Phase	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V
K_2SO_4 *(Pmcn)**	40	44(2)	40(2)	42(2)	126(2)
	200	35(2)	29(1)	55(2)	119(2)
	400	25(2)	16(2)	72(2)	113(4)
P-3*m*1*	40	37(2)	37(2)	51(5)	125(2)
	200	29(2)	29(1)	58(3)	116(2)
	400	19(2)	19(2)	67(2)	105(2)
*P*6$_3$/*mmc*	550	25(1)	25(1)	153(2)	203(4)
	700	28(1)	28(1)	155(1)	211(1)
	800	31(1)	31(2)	156(1)	218(4)

** Biphasic area:*

- *30-440 °C - LT solid solution* $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$+K_2SO_4 *(Pmcn)*

For all of the studied double sulfates plots of changes in the parameters and volume of the unit cell from the temperature when heated were plotted. Figure 44 shows the dependences of the cell parameters of the low-temperature rhombic phase based on K_2SO_4 (sp. gr. *Pmcn*) and hexagonal solid solutions (sp. gr. *P*6$_3$/mmc*)* contained in the intermediate compositions from temperature. To compare the lattice parameters of the rhombic and hexagonal phases, the parameters of the hexagonal phase were calculated in the rhombic setting; the parameters of the rhombic phase K_2SO_4 were halved.

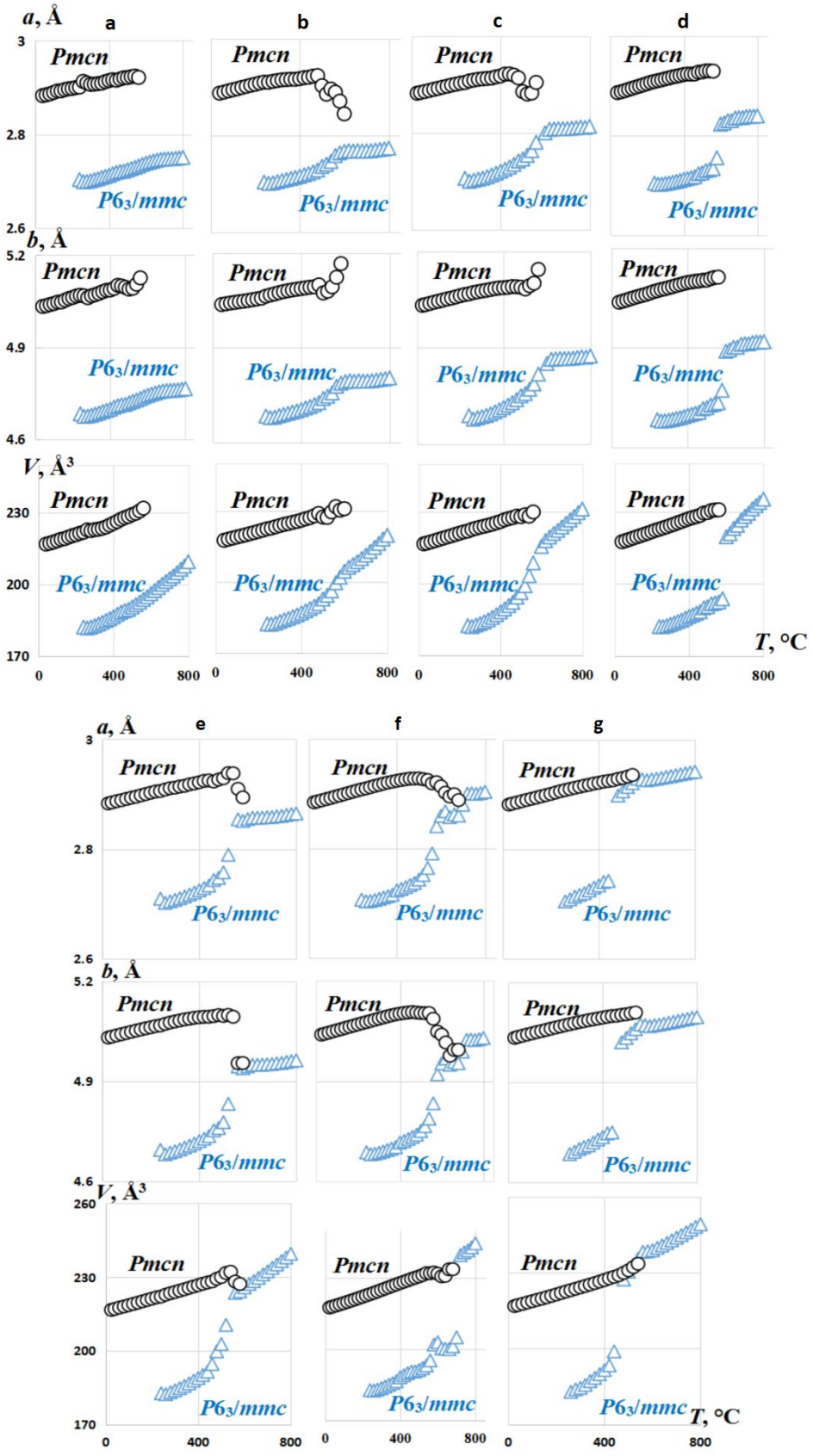

Figure 44. Dependence of the parameters and unit cell volume of the phases *Pmcn* (circles) and $P6_3$ /mmc (triangles) upon heating for $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$: (a)x=0.10, (b)x=0.25, (c)x=0.40, (d)x=0.50, (e)x=0.60, (f)x = 0.75, and (g) x = 0.90.

When heating in all 7 samples (Figure 44) above 240 °C, the rhombic phase Na_2SO_4 undergoes a phase transition into hexagonal crystal system and the parameters and volume of the rhombic (K_2 SO_4) and hexagonal (Na_2SO_4) phases converge slightly with increasing temperature, and at 580 (x = 010), 640 (x = 0.25), 560 (x = 0.40), 600 (x = 0.50), 600 (x = 0.60), 700 °C (x = 0.75) and 480 °C (x = 0.90), respectively, samples are jump homogenized - a homogeneous disordered hexagonal solid solution $(Na_{1-x}$ $K_x)_2SO_4$ ($P6_3$ /mmc) forms. During homogenization, the parameters and volume of the potassium rhombic phase K_2SO_4 slightly decrease with increasing temperature, because as a result of isomorphic substitutions this phase is enriched with sodium, the sodium phase is enriched with potassium and its parameters increase accordingly. The Shannon crystal radii for Na^+ = 1.16 Å, K^+ = 1.65 Å (Shannon, 1976) for an average coordination number of 6 and 12, respectively. The smaller sodium atom enters the position of the larger potassium atom, while the larger potassium atom has to extend the initial position.

5.5 Comparison of thermal behavior of sulfates in the system Na_2SO_4 -K_2SO_4

When cooling from 800 °C in seven solid solutions of double sulfates $(Na_{1-x}$ $K_x)_2SO_4$ high temperature hexagonal solid solutions with decreasing temperature are transformed into low temperature partially ordered trigonal phases, with, apparently, the side Na_2SO_4 , a phase close to natroaftitalite $KNa_3(SO_4)_2$, in the middle of the system with x = 0.40, 0.5 and 0.6 an ordered compound $KNaSO_4$ (white marinaite) is formed, with further increase in potassium content - a phase close to aftitalite $K_3Na(SO_4)_2$.

Figure 45 shows plots of changes in the parameters and volume of the unit cell of trigonal and in Figure 46 hexagonal solid solutions from temperature. For the sample with x = 0.25 containing both these phases above 200 °C it is visible on the diagram of parameter a and volume V of both phases that at first (at 200-260 °C) parameter a of the hexagonal phase is close to Na_2SO_4 , while parameter a of the trigonal solid solution is comparable to parameter a of natroaftitalite and compound $KNaSO_4$ that testifies to affinity of the formed phase to natroftitalite. With increasing temperature, the parameter a of the hexagonal phase Na_2SO_4 increases sharply as a result of the replacement of sodium ions by potassium and approaches the parameter a of natroaftitalite, without reaching it. Above 380 °C, the trigonal natroaftitalite disappears and the parameters of the hexagonal solid solution increase sharply - a bend at 380-400 °C can be seen in Figure 46. In the two-phase sample with x = 0.75, a rhombic phase close to K_2SO_4 , exists at higher temperatures together with aftitalite until 440 °C, and a hexagonal disordered solid solution is formed at 460 °C. The trigonal homogeneous phase $KNaSO_4$ exists up to 460 °C and above it jumps to a disordered solid solution. In general, it can be seen that the parameters and volume of the trigonal and

hexagonal cell increase with increasing temperature, also the values of the parameters and volume of the cell increase with increasing potassium content.

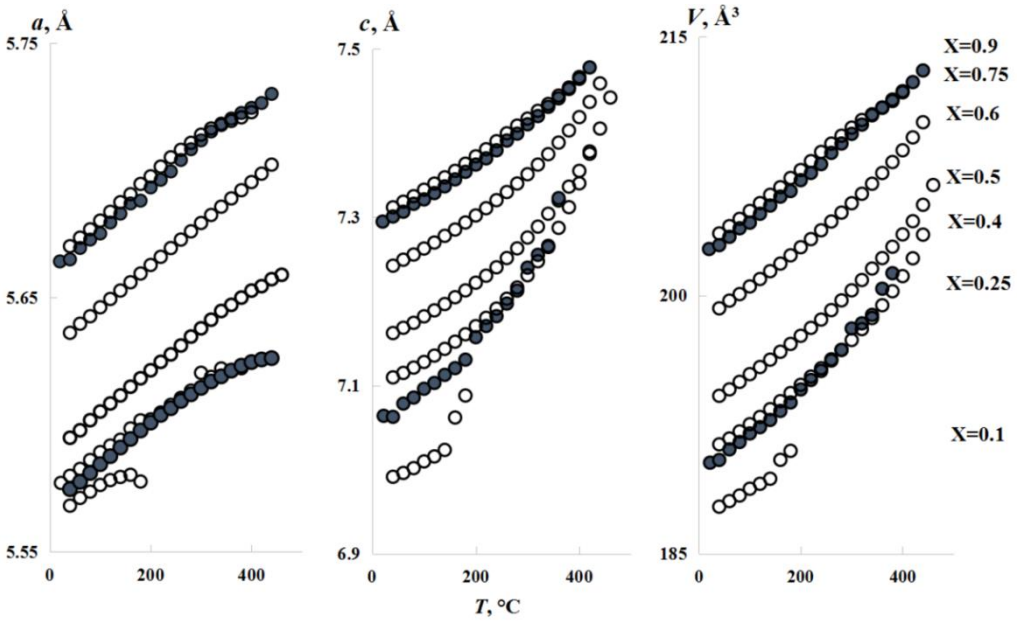

Figure 45. Temperature dependences of parameters and unit cell volume of trigonal solid solutions in the system Na_2SO_4 -K_2SO_4

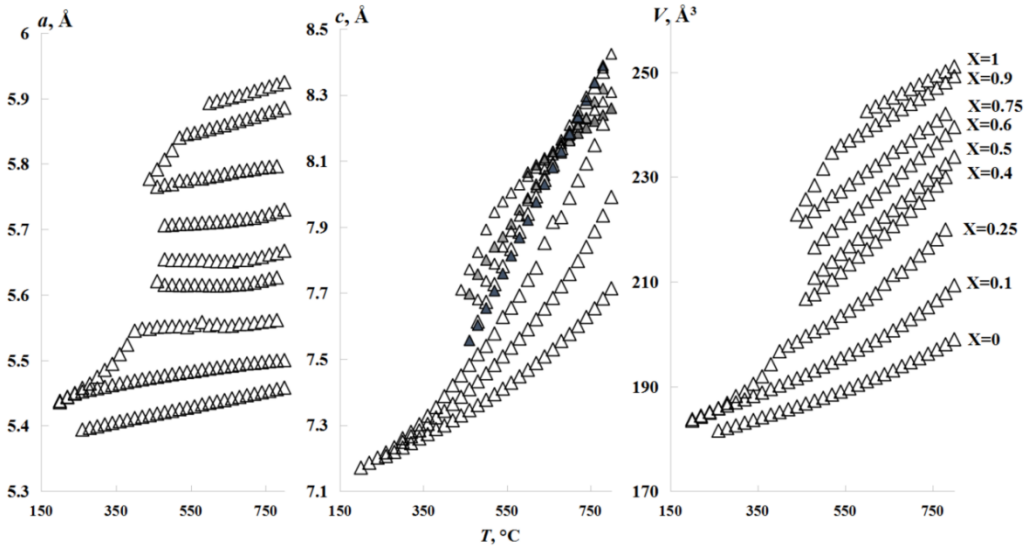

Figure 46. Temperature dependences of parameters and unit cell volume of hexagonal solid solutions in the system Na_2SO_4 -K_2SO_4

Table 52 presents the coefficients and degree of anisotropy of thermal expansion of most phases known in the system Na_2SO_4 -K_2SO_4 : two polymorphs Na_2SO_4 ; two polymorphs K_2SO_4 ; seven trigonal (*P*-3*m*1/*P*3*m*1) -phases - synthetic analogues of natroaftitalite, belomarinite and aftitalite, as well as seven high-temperature hexagonal solid solutions $(Na_{1-x}\ K_x)_2SO_4$, x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50, 0.60, 0.75, 0.90.

Table 52. Values of the coefficients of thermal expansion, α (× 10^6 °C^{-1}), of some phases contained in the samples of the system Na_2SO_4-K_2SO_4, at different temperatures.

Parameter α × 10^6 °C^{-1}	Na_2SO_4		$x = 0.10$	$x = 0.25$	$x = 0.40$	$x = 0.50$	$x = 0.60$	$x = 0.75$	$x = 0.90$	K_2SO_4
30 °C										
	Fddd	*Cmcm*	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3*m*1), close $KNa_3(SO_4)_2$	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3*m*1), close $KNa_3(SO_4)_2$	$KNaSO_4$ (*P*3*m*1)	$KNaSO_4$ (*P*3*m*1)	$KNaSO_4$ (*P*3*m*1)	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3*m*1), close to $K_3Na(SO_4)_2$	$(Na_{1-x}K_xSO_4)_2$ (*P*-3*m*1), close to $K_3Na(SO_4)_2$	*Pmcn*
α_a	11	14	21	25	33	31	32	34	37	36
α_b	39	34	21	25	33	31	32	34	37	36
α_c	18	31	12	53	38	42	47	45	51	11
α_V	68	78	54	203	104	104	111	113	125	83
$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	0.62	0.76	0.25	0.41	0.07	0.15	0.20	0.14	0.16	0.45
300°C										
α_a				25	22	23	28	29	24	37
α_c				100	88	99	71	60	63	68
α_V				150	132	106	127	118	111	137
$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$				0.75	0.75	0.78	0.50	0.39	0.52	0.32
500 °C (*P*6_3 /mmc)										
α_a	22		10	3	-9	-16	2	18		
α_c	112		163	230	351	366	328	256		
α_V	156		183	236	333	334	332	292		
$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	0.86		1.25	1.44	1.62	1.71	1.47	1.22		
600 °C (*P*6_3 /mmc)										
α_a	21		13	3	0	5	9	16	26	25
α_c	140		193	285	329	302	298	234	154	108
α_V	182		219	291	329	312	316	266	206	158
$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	0.98		1.23	1.45	1.50	1.44	1.37	1.22	0.93	0.78

800 °C ($P6_3$ /mmc)									
α_a	22	9	4	17	24	24	14	30	29
α_c	159	309	356	290	254	243	194	157	129
α_V	198	327	364	324	302	291	222	217	187
$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$	1.01	1.37	1.45	1.26	1.14	1.12	1.21	0.87	0.80

Above 300 °C sodium and potassium cations become mobile and partially disordered between the layers. When $Na^+ \rightarrow K^+$ is replaced, the thickness of NaO_6 octahedron layers will increase, respectively, in structures with more NaO_6 octahedron layers the parameter *c* will increase sharply, which will manifest itself in an increase of thermal expansion, which in this case is essentially the result of two processes - own thermal expansion and partial Na^+-K^+ disordering between the layers without changing symmetry. It is noteworthy that the thermal expansion in the *ab* plane ($\alpha_a = \alpha_b$) is maximum for the aftitolite with the highest K content$^+$.

The thermal expansion and anisotropy of hexagonal solid solutions increases particularly sharply in the middle of the system, compared to the outermost members of the system (approximately 10-fold). Apparently, the sharp anisotropy in solid solutions $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, maximum ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$= 76.5) for x = 0.50 at 650 °C, is caused by the complete disordering of sodium and potassium cations by positions in the two layers (Figure 47) with increasing temperature.

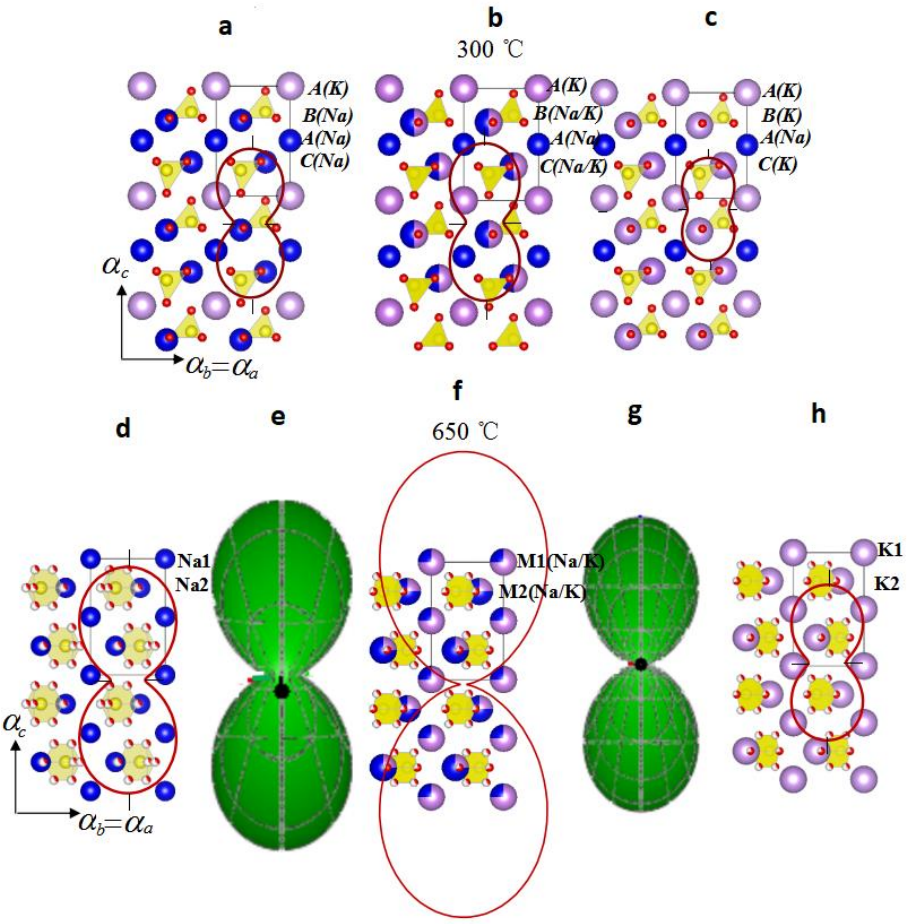

Figure 47. Crystal structures in *cb* projection and cross sections of thermal expansion coefficient figures: $K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$ (a), $KNaSO_4$(b), $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$ (c), Na_2SO_4 ($P6_3/mmc$) (d), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.25(e), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.50 (f), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, x = 0.75 (g), K_2SO_4($P6_3/mmc$) (h).

Chapter 6. Thermal behavior of compounds and solid solutions of the systems Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4-K_2SO_4

6.1 Thermal phase transformations and thermal expansion of polymorphs Li_2SO_4

DSC and TG curves were obtained for the sample before studying lithium sulfate by thermo X-ray diffraction. The sample was studied in the heating mode at a rate of 20°C/min. On the TG curve a significant mass loss of about 14% was observed at 170°C (dehydration occurred). At further heating up to 1000°C the change of mass was not significant - about 0.31%.The following thermal effects were detected on the DSC curves: dehydration (peak at 163°C), polymorphous transition (peak at 585°C) and melting (peak at 856°C). The DSC and TG curves are shown in Figure 48.

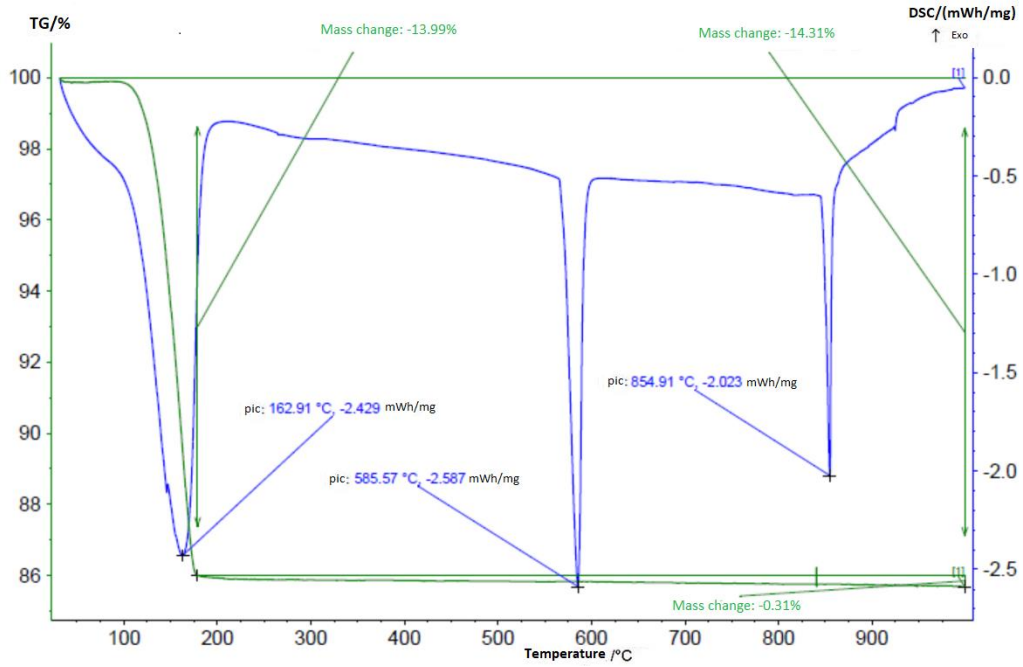

Figure 48. GH and DSC curves of lithium sulfate.

It was decided to study lithium sulfate by the method of thermo X-ray diffraction, just like potassium sulfate, because it was already homogeneous in contrast to double sulfates and no information about additional phases obtained by cooling, as for sodium sulfate, for lithium sulfate was found in the literature.

At room temperature and up to 580 °C there is a phase β-Li_2SO_4 , monoclinic crystal system sp.gr. $P2_1$ /a. Above at 590°C there is a polymorphic transition to HT α-Li_2SO_4 , cubic crystal system sp.gr. *Fm3m* and these values are in agreement with our data on DSC curves. The HT phase continues

to exist up to the final measured temperature of 800°C. Figure 49 shows a picture of the phase transformation occurring with increasing temperature.

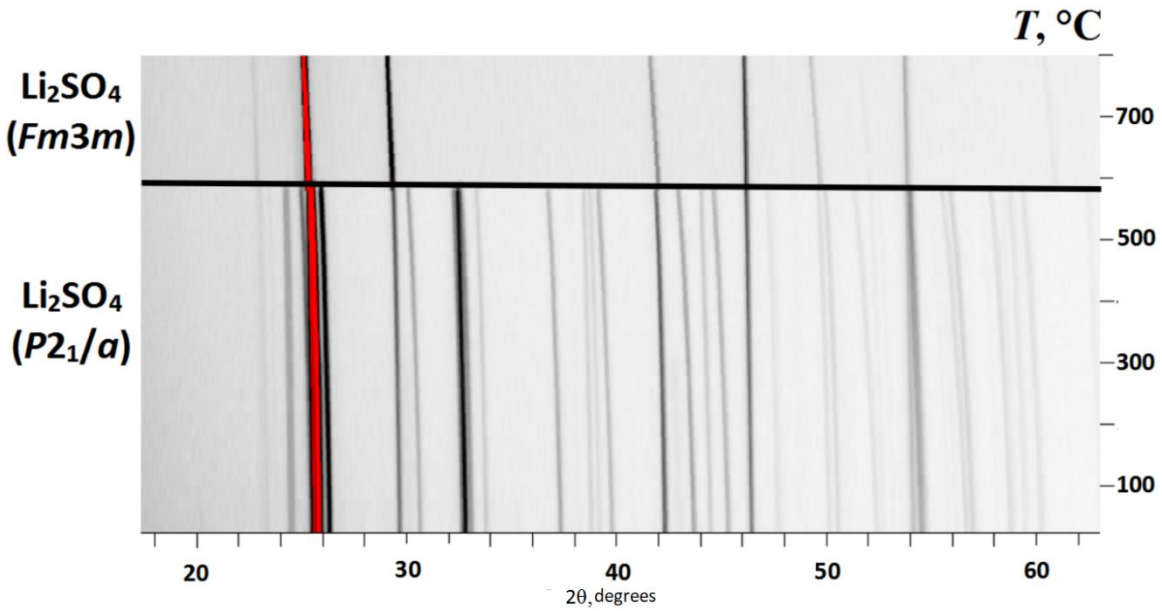

Figure 49. Thermal phase transformations of Li_2SO_4 . The line indicates the phase transition temperature. The diffraction pattern 2D.

For the *P2* phase$_1$ /a of lithium sulfate, the cell parameters *a*, *b*, *c*, angle β and cell volume *V* as a function of temperature were approximated by second-degree polynomials in the temperature range 30-580 °C:

$a = 8.250+0.107\times10^{-3}\times T+0.249\times10^{-6}\times T^2$, Å,
$b = 4.958+0.015\times10^{-3}\times T+0.111\times10^{-6}\times T^2$, Å,
$c = 8.480+0.140\times10^{-3}\times T+0.062\times10^{-6}\times T^2$, Å,
$\beta = 107.956+0.327\times10^{-3}\times T+0.896\times10^{-6}\times T^2$, (°),
$V = 330.059+9.984\times10^{-3}\times T+18.725\times10^{-6}\times T^2$, Å^3 .

For the *Fm*3*m* phase of lithium sulfate, the cell parameter *a* and the cell volume *V* as a function of temperature were approximated by second-degree polynomials, in the temperature range 590-800°C:

$a = 6.949+0.076\times10^{-3}\times T+0.188\times10^{-6}\times T^2$, Å,
$V = 336.313+8.303\times10^{-3}\times T+30.837\times10^{-6}\times T^2$, Å^3 .

The values of the coefficients of thermal expansion at some temperatures calculated by polynomials are shown in Table 53.

Table 53. Thermal expansion tensor coefficients **α** ($\times 10^6$ °C^{-1}) of LT and HT phases Li_2SO_4 at some temperatures.

Фаза	*t*, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	$\alpha_b = \alpha_{22}$	α_c	α_β	α_V	$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$
$P2_1/a$	30	8(1)	1(1)	13(1)	9(1)	1(2)	12(3)	2(1)	22(3)	0.81
	200	12(1)	9(2)	24(2)	21(1)	9(2)	18(3)	6(2)	45(3)	0.5
	400	38(2)	19(5)	15(3)	35(2)	20(1)	24(2)	9(2)	72(4)	0.47
	580	50(3)	28(1)	17(2)	47(1)	28(2)	29(3)	13(4)	95(2)	0.52
$Fm3m$	590	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	51(1)	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$		153(3)	
	650	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	48(1)	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$		144(4)	
	800	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$	40(3)	$=\alpha_a$	$=\alpha_a$		120(5)	

Plots of changes in the parameters and volume of the unit cell from the temperature of LT and HT lithium phases are shown in Figure 50, which shows that for all phases the parameters and volume increase with increasing temperature, the values for the angle β of HT phase change in the temperature range 30-580°C from 107.95 to 108.43°.

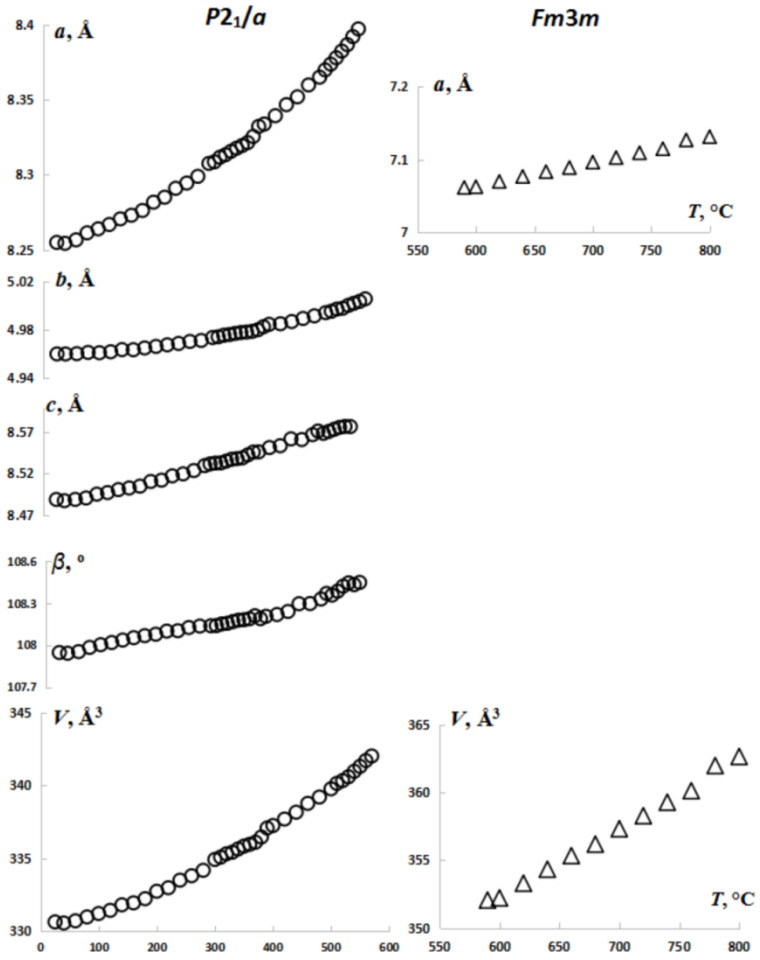

Figure 50. Dependence of the parameters and unit cell volume of the LT and HT phases Li_2SO_4 .

Figure 51 shows the structures of the *P*2$_1$/a-polymorph Li_2SO_4 in projection *ca* (a) and *the Fm*3*m-polymorph* in projection *ba* (b) and their thermal expansion coefficient figures.

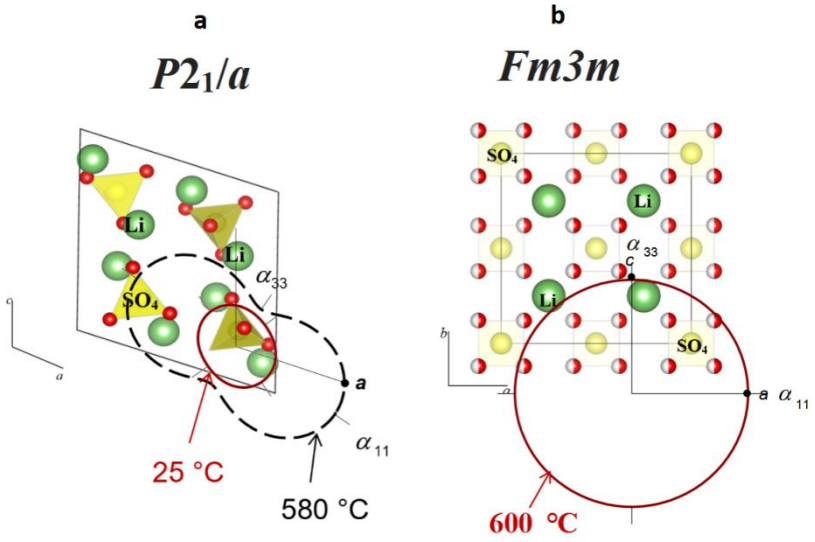

Figure 51. Crystal structures of the Li_2SO_4: *P*2$_1$/a phases in projection *ca* (a), and *Fm*3*m* in projection *ba* (b) and their thermal expansion coefficient figures.

6.2 Thermal phase transformations and thermal expansion of double sulfate in the system Li_2SO_4-Na_2SO_4

As in the case of the double sulfate system samples Na_2SO_4-K_2SO_4, a mechanical mixture of Li_2SO_4 and Na_2SO_4 sulfates in the ratio 1:1 was heated from room temperature to 500 °C and cooled to room temperature. The step was 20 °C. At room temperature and up to 240 °C, the sample contains a mechanical mixture of lithium and sodium sulfates (Figure 52). Then the phase transition of the LT modification of sodium sulfate to HT occurs and the homogenization of the sample begins. At 480 °C the sample is completely homogenized into a solid solution of $LiNaSO_4$. At 500 °C, peaks of the HT phase began to be observed. Upon cooling, the trigonal LT phase of is preserved $LiNaSO_4$.

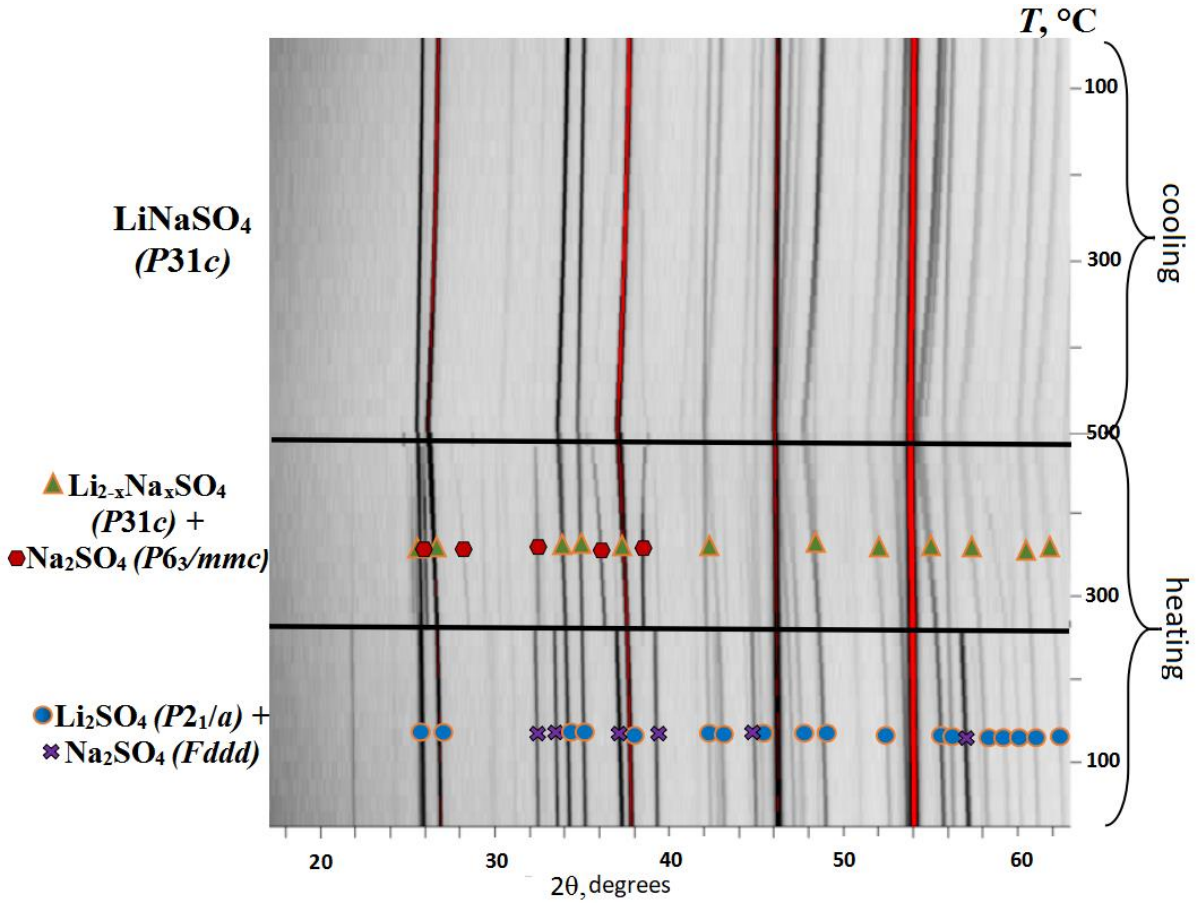

Figure 52. Thermal phase transformations of the solid solution based on sodium and lithium sulfate under heating and cooling for the sample in a 1:1 ratio. The lines indicate the temperatures of phase transitions. The diffraction pattern 2D.

Thermal expansion of $LiNaSO_4$

The thermal expansion of $LiNaSO_4$ was studied when cooling from 500 °C to room temperature. For the obtained phase $LiNaSO_4$ cell parameters *a, c* and cell volume *V* as a function of temperature were approximated by polynomials of the second degree (Table 54).

Table 54. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of $LiNaSO_4$.

$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
P31c, 30-500 °C		
$5.7659+0.000045t+0.000000562t^2$	$9.851+0.000253t-0.000000222t^2$	$500.607 + 0.018262t + 0.000064662t^2$

The values of the thermal expansion coefficients calculated by polynomials using the software package RTT (Bubnova et al., 2018) at some temperatures are shown in Table 55.

Table 55. Thermal expansion tensor coefficients, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, of the phase $LiNaSO_4$ at some temperatures.

Phase	*t*, °C	α_a	α_c	α_V	$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$
*P*31*c*	30	10(2)	24(1)	44(3)	0.47
	150	28(2)	19(1)	75(2)	0.18
	350	57(2)	10(1)	124(2)	0.56
	500	78(2)	3(1)	159(3)	0.70

Plots of changes in the parameters and volume of the unit cell from the temperature $LiNaSO_4$ are shown in Figure 53, which shows that for all phases, the parameters and volume of the unit cell increase with increasing temperature.

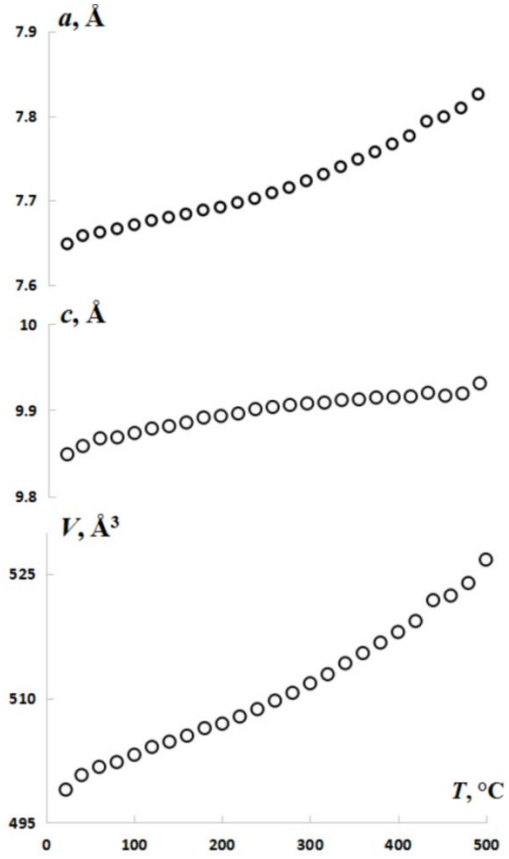

Figure 53. Dependence of the parameters and volume of the unit cell $LiNaSO_4$ on cooling.

Figure 54 shows the structure of $LiNaSO_4$ in the *cb* projection and the figures of its thermal expansion coefficients.

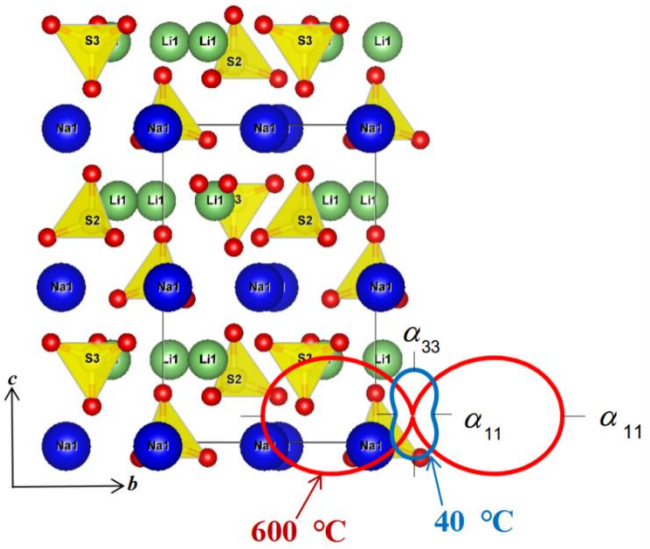

Figure 54. Crystal structure of $LiNaSO_4$ in the *ca* projection and its thermal expansion coefficient figures.

6.3. Thermal phase transformations and thermal expansion of double sulfate $LiKSO_4$ in the system Li_2SO_4 -K_2SO_4

Before the study by thermorengentography this sample as well as some previous ones for dehydration was heated to 300 °C for 2 hours. As a consequence, during heating we observed peaks of double sulfate $LiKSO_4$ (LT phase III pr.gr. $P6_3$) and peaks of lithium and sodium sulfates. Figure 55 shows the thermo- X-ray data of the double sulfate $LiKSO_4$. The sample was heated from room temperature to 700 °C followed by a cooling step of 20 °C.

At room temperature and up to 300 °C the sample contains a mechanical mixture of lithium and potassium sulfates and partially homogenized $LiKSO_4$ (phase III). Then homogenization occurs with the formation of a solid solution of double sulfate $LiKSO_4$ in LT phase III (sp.g. $P6_3$) and II (sp.g. *Pmcn*) and there remain peaks of Li_2SO_4 (according to the Rietveld method the percentage content does not exceed 5 wt.%). At 460 °C the solid solution of $LiKSO_4$ passes into BT phase II, and already at 600 °C the sample is completely homogenized in the same phase. At a short temperature interval of 680-700 °C another HT polymorph $LiKSO_4$ (phase I sp.gr. $P6_3$ */mmc*) is formed. Upon cooling, phase I at 680 °C transitions to phase II, and at 430 °C there is a polymorphic transition to LT phase III, which persists until room temperature.

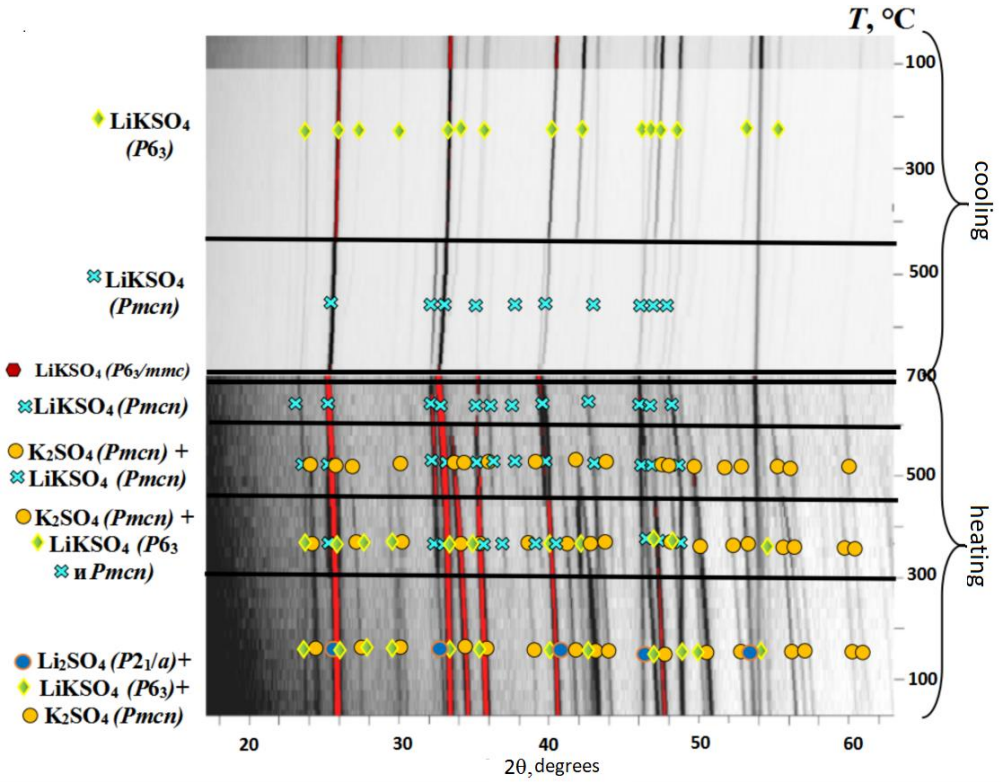

Figure 55. Thermal phase transformations in the mechanical mixture Li_2SO_4+K_2SO_4. The lines indicate the temperatures of phase transitions. The diffraction pattern 2D.

Thermal expansion of $LiKSO_4$ polymorphs

The thermal expansion of the polymorphs $LiKSO_4$ was studied upon cooling from 700 °C to room temperature. Due to the fact that phase I was obtained only in a short temperature range, this paper does not provide data on its thermal expansion.

For the obtained phases $LiKSO_4$ cell parameters *a, b, c* and cell volume *V* as a function of temperature were approximated by polynomials of the second degree (Table 56).

Table 56. Equations of approximations of temperature dependence of parameters and unit cell volume for polymorphic modifications of phases $LiKSO_4$.

$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å^3
$P6_3$, 30-430 °C			
5.145+0.000139t+ 0.000000008t^2	5.145+0.000139t+ 0.000000008t^2	8.634+0.000036t- 0.000000003t^2	198.003+ 0.011497t + 0.0000007058t^2
Pmcn, 440-670 °C			
5.313-0.000536t- 0.000000723t^2	9.114-0.000159t+ 0.000000457t^2	8.550-0.000029t+ 0.000000589t^2	401.130-0.003203t+ 0.*000062538*t^2

The values of the thermal expansion coefficients calculated by polynomials using the TTT software package (Bubnova et al., 2013) at some temperatures are shown in Table 57.

Table 57. Thermal expansion tensor coefficients, $\alpha(\times 10^6\ °C^{-1})$, LT and HT phases of $LiKSO_4$ at some temperatures.

Phase	*t*, °C	α_a	α_b	α_c	α_V	$(\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$
$P6_3$	30	27(1)	27(1)	1(1)	55(2)	0.7
	250	35(1)	35(1)	4(1)	74(3)	0.62
	430	42(1)	42(1)	7(1)	91(1)	0.57
Pmcn	440	22(2)	26(2)	53(1)	101(4)	0.54
	500	36(6)	32(1)	65(3)	133(2)	0.37
	670	70(6)	50(3)	98(3)	218(9)	0.33

Plots of changes in the parameters and volume of the unit cell from temperature are shown in Figure 56, which shows that in both phases, the parameters and volume increase with increasing temperature.

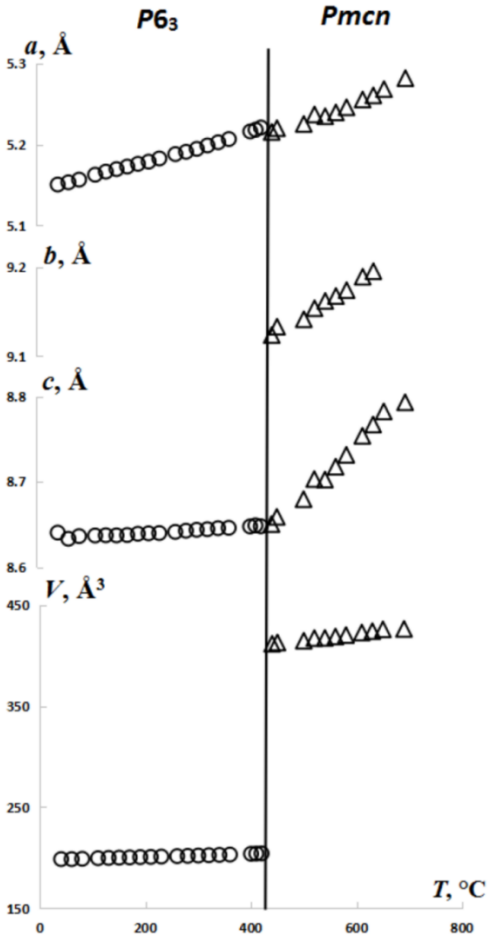

Figure 56. Dependence of parameters and unit cell volume of phases III and II of phases $LiKSO_4$.

Figure 57 shows the structures of the *P6*$_3$-polymorph $LiKSO_4$ (a) and *Pmcn-polymorph* (b) in the *cb* projection and their thermal expansion coefficient figures.

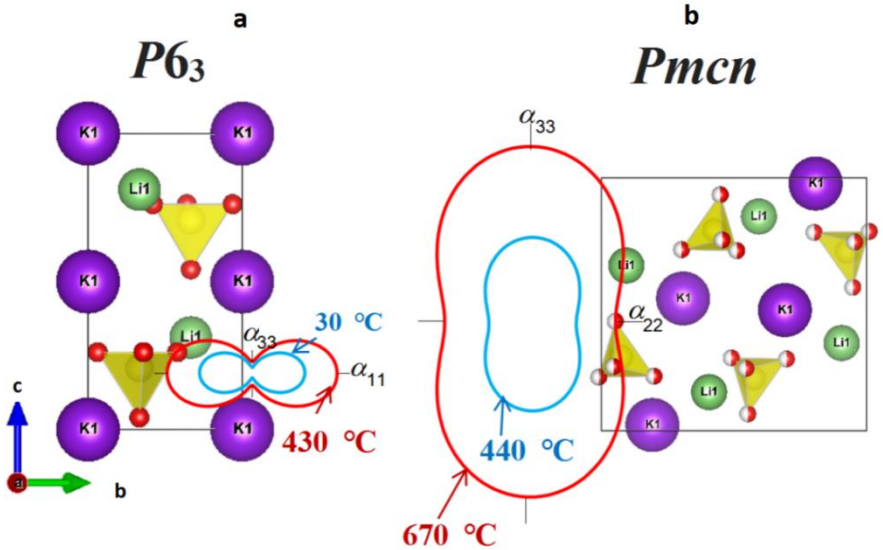

Figure 57. Crystal structures of the phases $LiKSO_4$:*P6*$_3$(a), and *Pmcn*(b) in the *cb* projection and their thermal expansion coefficient figures.

Main results

In the present work on the basis of studies by methods of X-ray diffraction analysis of single crystals, thermal X-ray diffraction, thermal analysis (DSC, TG) thermal structural transformations and phase transformations of natural and synthetic alkali metal sulfates were studied; more than 20 samples of 15 compositions of alkali metal sulfates were synthesized for studies). The following results were obtained:

1. The author participated in two expeditions to Tolbachik volcano (Kamchatka Peninsula) and took more than 30 samples of volcanic exhalations from the Great Tolbachik Fissure Eruption and the Tolbachik Fissure Eruption, Kamchatka Peninsula.

1.1. A new mineral species whitomarinite $KNaSO_4$ has been discovered. The mineral was approved by the International Mineralogical Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification on April 4, 2018. The structure of the new mineral in pr. gr. *P3m1* was decoded, which is isostructural and practically coincides with the structure of the synthetic analogue studied earlier in (Okada, Osaka, 1980).

1.2. Thermal phase transitions *P3m1*↔*P-3m1*↔*P6*$_3$/mmc and thermal expansion of polymorphic modifications of belomarinite by single crystal diffraction data have been studied. The direction of the polymorphic trigonal-hexagonal transformations agrees with the known tendency of increasing the symmetry of the substance when it is heated. For the first time an intermediate centrosymmetric *P-3m1 polymorph* was discovered and its crystal structure, isostructural to aftitalite, was deciphered. The presence of the transition *P3m1*↔*P-3m1* is confirmed by the existence of a broad peak on the DSC curve, first discovered in (*Abboudy, et al.,* 1993), where a jump change in heat capacity was also studied, which indicates a transition of the second kind.

It is structurally shown that in the *P6*$_3$ /mmc-polymorph initially approximately in the range of 470-650°C the K and Na atoms are partially disordered at positions *M1* and *M2*, with increasing temperature (700-800°C) the atoms disorder completely, the disorder in both positions is 0.5K/0.5Na at 800°C according to the structural data. With partial disordering (470-650°C) the volumetric thermal expansion reaches maximum values 340×10^{6} °C^{-1} , with complete disordering it slightly decreases.

1.3. The degree of anisotropy of thermal expansion of belomarinite and its synthetic analog increases sharply (α_{max} - α_{min})/2α_{aver} increases with increasing temperature and polymorph symmetry from 1.3 / 0.15) at 30°C to 60 at ? Volumetric expansion α_V varies for low-temperature and intermediate phases within 80-200$\times10^{-6}$ °C^{-1} , for high-temperature - 350-300$\times10^{-6}$ °C^{-1} in the temperature intervals of their study, i.e. the expansion of BT-phase exceeds the expansion of NT-phase by an average of 2-2.5 times.

The reasons for the sharp anisotropy of thermal expansion of all modifications of belomarinite have been revealed. The sharply anisotropic character of the intermediate phase is caused by the aspiration of the value of its unit cell parameters to those of the BT-phase. However, completing the polymorphic transition and not reaching equality, the crystal structure makes an insignificant jump $\Delta V = 2.2$ Å^3 , i.e. the polymorphic transition is a phase transition of the first kind.

2. The thermal behavior of the synthetic analogue of volunteer $Na_4Ca(SO_4)_3$ and the solid solution based on it $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$. The resulting phases are a triple superstructure along all crystallographic axes with respect to trigonal belomarinaite as well as its hexagonal polymorph, $a_{добр} \approx 3a_{бел}$, $c_{добр} \approx 3c_{бел}$ volumarinaite. It is established that the sequence of thermal phase transformations is different for these two samples: In the case of volunteerwhite, the sample remained homogeneous up to 280 °C, above which the peaks of a hexagonal solid solution based on the VT phase Na_2SO_4 and the phase $Na_2Ca(SO_4)_2$, corresponding to the mineral glauberite, appear, *P6*$_3$/mmc-solid solution is depleted in sodium compared to Na_2SO_4 as a result of heterovalent substitution of sodium atoms $2Na \rightarrow Ca + \square$, $Na_4 Ca(SO_4)_3 \rightarrow Na_{2-x} Ca_{x/2} \square_{x/2} SO_4 + Na_2 Ca(SO_4)_2$, that is the decomposition of the volunteerite by reaction. Upon further heating at 530 °C the peaks of the $Na_2 Ca(SO_4)_2$ phase disappear and peaks of the anhydrite-like $CaSO_4$ phase appear, the solid solution is enriched with sodium and impoverished with calcium. Above 720 °C these phases homogenize and only the peaks of the BT phase $Na_4Ca(SO_4)_3$ remain until 840 °C.

In the case of the solid solution formation $Na_4(Ca,Cu)(SO_4)_3$, it persists until higher temperatures of 440°C in the presence of a small amount of CuO (2-3%), apparently due to the fact that the copper cations are smaller than the calcium cations. Above it also decays with the formation of a hexagonal solid solution $(Na,Ca,Cu,\square)_2 SO_4$ and $CaSO_4$, both phases persist up to 580 °C, with CuO content almost unchanged 2-5%; above in the interval 600-680 °C begins dissolution of $CaSO_4$ in hexagonal solid solution, with increase of CuO content to 20%, which is due to the fact that from the structure comes out $CaSO_4$, which in this temperature interval immediately decomposes with evolution of volatile components $CuO + SO_4 \uparrow$. Accordingly, the parameter *c* and the volume of the unit cell increase. Since the volatile components are released, the reactions are irreversible.

3. The thermal behavior of phases in the systems Na_2SO_4 -K_2SO_4, Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4-K_2SO_4. In total, the thermal expansion of 18 sulfates, including polymorphs, was studied in this work.

3.1 It is shown that in the middle of the system Na_2SO_4-K_2SO_4 compound $KNaSO_4$ and solid solutions $(Na_{1-x} K_x)_2SO_4$ based on it with $x = 0.40$ and 0.60, crystallizing from the melt in *P6*$_3$*/mmc-solid* solutions first below 500 °C also transition to *P-3m1* and then at 150-250 °C, apparently *P-3m1* ↔ *P3m1 as* confirmed by thermodynamic data (*Abboudy, et al.,* 1993), they remain homogeneous until

room temperature. Comparison of the thermal expansion coefficients of solid solutions in the system Na_2SO_4-K_2SO_4 shows that the maximum thermal expansion and its anisotropy are observed in the high-temperature hexagonal *P6*$_3$ */mmc-solid* solutions; immediately after the transition in the solid solutions Na_{2-x} K_xSO_4 (x = 0.8, 1.0) shows negative thermal expansion at 500 °C and the degree of anisotropy reaches maximum values $\Delta = (\alpha_{max} - \alpha_{min})/2\alpha_{aver}$ = 1.6 (*x* = 0.8), 1.7 (*x* = 1.0) and 1.5 (*x* = 1.2); at 600 °C the degree of anisotropy is 1.5 (*x* = 0.8), 1.44 (*x* = 1.0) and 1.4 (*x* = 1.2); at 800 °C the degree of anisotropy is 1.3 (*x* = 0.8), 1.1 (*x* = 1.0) and 1.1 (*x* = 1.2), with Δ = 1 for Na_2SO_4 and 0.8 for K_2SO_4.

The reason for such sharp anisotropy is established due to the structural data of belomarinite at 500, 600, and 800°C (see Section 3). Immediately after the transition *P-3m1* ↔ *P6*$_3$ */mmc* there is a partial disordering of Na and K cations by *M1* and *M2* positions, in this case the cations can jump between the layers, which leads to maximum anisotropy, since the difference between the average bond length in $M1O_n$ - and $M2O_n$ - polyhedra is over 0.1 Å (Table 23).

3.2 It is shown that in the systems Li_2SO_4-Na_2SO_4 and Li_2SO_4-K_2SO_4 hexagonal *P6*$_3$ */mmc-polymorph* is formed as the cation size increases at high temperatures. Continuous solid solutions are phominated in all samples of the system Na_2SO_4-K_2SO_4 , from the middle of the system Li_2SO_4-K_2SO_4, starting from the compound $LiKSO_4$, and in the system Na_2SO_4-$CaSO_4$, with the example of the volunteer $Na_4Ca(SO_4)_3$ and solid solutions based on it.

3.3 For the thermal expansion of all phases it is revealed that the volumetric expansion increases with increasing cation size, it also increases with temperature as a result of anharmonic thermal motion of atoms. Maximum anisotropy is observed in hexagonal solid solutions of the middle Na system$_2$ SO_4-K_2SO_4 .

4. As a result of the experimental work done, the following five articles were published in peer-reviewed scientific journals:

1. Saprykina O.Yu., Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermal expansion of Na_2SO_4 (*Cmcm*) and other sodium sulfate polymorphs // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44. P. 95–99.

2.Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprykina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B. Belomarinaite $KNaSO_4$: A new sulphate from 2012-2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019 Vol. 83. P. 569-575.

3. Belousova M.G., Saprykina O.Yu. Bubnova R.S., Shablinsky A.P., Vergasova L.P., Belousov A.B., Filatov S.K. Thermal study of a new mineral belomarinaite $KNaSO_4$ // Vulkanology and Seismology. 2021. Vol. 1. P. 57-64.

4. Shorets O.Yu., Filatov S.K., Firsova V.A., Bubnova R.S. Solid-phase synthesis in a thermal X-ray installation and subsequent study of the synthesis product during its cooling // Physics and Chemistry of Glass. 2021. V. 47. Vol. 2. P. 237–242.

5. Shorets O.Yu., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Firsova V.A., Bubnova R.S. High-temperature crystal chemistry of sulfates of the Na_2SO_4 - K_2SO_4 system // Glass Physics and Chemistry. 2022. Vol. 44. No. 2. P. 1–13.

This work was supported by RFBR grants 19-35-90094 and 18-29-12106 and by grant 22-13-00317 from the Russian Science Foundation.

List of abbreviations and symbols

BTTI - The Great Tolbachik Fissure Eruption

HT - high-temperature (phase)

DSC - differential scanning calorimetry

KTR - coefficient of thermal expansion

C.H. - coordination number (coordination environment of the atom)

LT - low temperature (phase)

Sp. gr. spacel group

PCA - X-ray diffraction analysis

XRF - X-ray phase analysis

SP - Northern Breakthrough

CTI - Cracked Tolbachinsky eruption

TG - thermogravimetry

SB - Southern Breakthrough

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) - structural database of inorganic compounds

List of references

1. Abboudy S., Hamed A.E., Kassem M.E., Abou-El-Nasr l.I. Stoichiometric ratio and doping effects on the thermal properties of sodium potassium sulphate crystals // Journal of Thermal Analysis. 1993. Vol. 39. P. 301–308.
2. Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A., Bethke J., Heger G. The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K // Acta Crystallographica. 1981. Vol. B37. P. 1643–1651.
3. Bellanca A. New phase transition in $LiKSO_4$ // Periodico di Mineralogia. 1942. Vol. 13. P. 21-86
4. Bellanca A. Sulla struttura dell-Aftitalite // Period. Di Mineral. 1943. Vol. 14. № 2. P. 67-97.
5. Belousov A., Belousova M., Edwards B., Volynets A., Melnikov D. Overview of the precursors and dynamics of the 2012–2013 basaltic fissure eruption of Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // J. Volcan. Geotherm. Res. 2015. Vol. 307. P. 22–37.
6. Belousova M.G., Saprykina O.Yu. Bubnova R.S., Shablinsky A.P., Vergasova L.P., Belousov A.B., Filatov S.K. Thermal study of a new mineral belomarinaite KNaSO4 // Vulkanology and Seismology. 2021. No. 1. pp. 57-64.
7. Bhakay-Tamhane S., Sequeira A., Chidambaram R., Structure of lithium potassium sulphate, $LiKSO_4$: A neutron diffraction study // Acta Crystallogr. 1984. Vol. C 40 P. 1648-1651.
8. Bo Chen, Tian-Hui Liu, Huan Jiao and Xi-Ping Jing Phase transitions and energy storage properties of some compositions in the $(1-x)Li_2SO_4–xNa_2SO_4$ system // Phase Transitions. 2014. Vol. 87. No. 7. P. 629–640.
9. Bradley A.J., The crystal structure of $LiKSO_4$ // Philosophical Magazine. 1925. Vol. 49 P. 1225-1237.
10. Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermoradiography of polycrystals. Part II. Determination of the quantitative characteristics of the thermal expansion tensor: textbook // St. Petersburg: St. Petersburg. state un-t., 2013a. 143 p.
11. Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. The program for determining the thermal expansion tensor and drawing its characteristic surface (ThetaToTensor-TTT) // Physics and Chemistry of Glass. 2013b. T. 39. S. 505–509.
12. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. Program for processing powder X-ray diffraction data obtained under variable conditions // Glass Physics and Chemistry. 2018a. T. 44. No. 1. S. 48-60.
13. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. Rietveld To Tensor: program for processing powder X-ray diffraction data obtained under variable conditions // Physics and Chemistry of Glass. 2018b. T. 44. S. 33–40.

14. Casaseca J.L. Analyse d'une nouvelle Substance minérale (la Thenardite) // Annales de chimie et de physique, Paris. 1826. Vol. 32. P. 308-316.
15. Clarke F. W., Washington H. S. The Composition of the Earth's Crust // U.S. Dep. Interior, Geol. Surv. 1924. Vol. 127. P. 117.
16. Dolivo-Dobrovolsky V.V. On the crystallography of earth shells // Notes of the Russian Mineralogical Society. 1984. No. 5. P. 586-590.
17. Egorov-Tismenko Y. K., Sokolova, E.V., Smirnova, N.L., Yamnova, N.A. The crystal chemistry of the glaserite-type structures // Mineralogical Magazine. 1984. P. 3-9.
18. Erdoes E., Altorfer H. Crystal data for sodium calcium sulphate [$Na_4Ca(SO_4)_3$] //J. Appl. Cryst. 1978. Vol. 11. P. 159-160.
19. Eysel W. Crystal chemistry of the system Na_2SO_4-K_2SO_4-K_2CrO_4-Na_2CrO_4 of the glaserite phase // American Mineralogist. 1973. Vol. 58. P. 736-747.
20. Fedorov P.P., Proydakova V.Y., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Pynenenkov A.A., Nishchev K.N. Phase diagram of the Li_2SO_4–Na_2SO_4 system // Journal of the American Ceramic Society. 2019. Vol. 103(7) P. 3390-3400.
21. Filatov S. K. High-temperature crystal chemistry. St. Petersburg: Nedra, 1990.
22. Filatov S.K., Razumeenko M.V., Varaksina T.V., Vergasova L.P., Grunin V.S. Modeling the process of formation of minerals from volcanic gases by the method of chemical transport reactions // Posteruptive mineral formation on active volcanoes of Kamchatka. Part 2. Vladivostok. 1992, pp. 62–67.
23. Filatov S.K., Vergasova L.P. Processes of decomposition and homogenization of NaCl·KCl double salts from fumarole encrustations according to thermoradiography data // Vulkanology and Seismology. 2002. No. 5. S. 25-31.
24. Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P. From volcano to atom: oxygen-metal complexes in volcanic gases and minerals // Multifaceted Geology. Issue. III / Ed. Gavrilenko V.V. St. Petersburg: Federal State Unitary Enterprise "VNII Oceangeology, St. Petersburg City Palace of Youth Creativity". 2015, pp. 25–33.
25. Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P. "Birth" of new crystal chemistry on the volcano // Volcanology and seismology. 2018. №6. pp. 32-41.
26. Filatov S.K., Karpov G.A., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Antonov A.V. Ivsite, $Na_3H(SO_4)_2$, a new mineral from Volcanic Exhalations of Fumaroles of the Fissure Tolbachik Eruption of the 50 th Anniversary of the Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences // Doklady Earth Sciences. 2016. Vol. 468. P. 632-635.

27. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprykina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B. Belomarinaite $KNaSO_4$: A new sulphate from 2012-2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019. Vol. 83. P. 569-575.
28. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivivichev S.V.,Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2020. Vol. 84. P. 691-698.
29. Forland Tand., Krogh-Moe J. The structure of the high temperature modification of lithium sulfate // Acta Chemica Scandinavicaa. 1957. Vol. 11 P. 565-567.
30. Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Avdontseva E.Y., Moskaleva S.V., Karpov G.A., Filatov S.K. Bubnovaite, $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$, a new mineral species with modular structure from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // European Journal of Mineralogy. 2016. Vol. 38. P. 677-686.
31. Gossner B. Ueber die Kristallstruktur von Glaserit und Kaliumsulfat // Neues Jahrb Mineral B.-Band. 1928. Vol. 57 A. P. 89-116.
32. Graneli B., Fischer P., Roos J., Brinkmann D., Hewat A.W. High resolution neutron diffraction study of the ionic conductor beta-$LiNaSO_4$ // Physica B Condensed Matter. 1992. Vol. 180. P. 612-616.
33. Haidinger W.C. Handbuch der bestimmenden Mineralogie // Braumüller and Seidel Wien. 1845. P. 487-492.
34. Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C. The crystal chemistry of sulfate minerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2000. Vol. 40. P. 1–112.
35. Heed B., Lundén A., Schroeder K. Sulphate-based solid electrolytes: properties and applications // Electrochimica Acta. 1977. Vol. 22. P. 705-707.
36. Imanaka N., Yamaguchi Y., Adachi G., Shiokawa J. Sodium Sulfate Mixed with Rare Earth Sulfates (Ln=Y and Gd) and Silicon Dioxide as a Solid Electrolyte for a Sulfur Dioxide Detector // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. Vol. 58. P. 5-8.
37. Kato, K., Saalfeld, H. The crystal structure of hansakite, $KNa_{22}(Cl(CO_3)_2(SO_4)_9)$ and its relation to the K_2SO_4 I structure type // Acta Crystallographica. 1972. Vol. B28. P. 3614–3617.
38. Kern A. Die Rirtveldmethode. AXS Bruker Handbuch. Aus Dissertation. Heidelberder Geowissenschaftliche Abhandlungen, Band. 1998. Vol. 89. P. 323.
39. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Structural principles for minerals and inorganic compounds containing anion-centered tetrahedra. // American Mineralogist. 1999. Vol. 84. P. 1099-1106.

40. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Crystal chemistry of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered tetrahedra. SPb.// Publishing House of St. Petersburg State University. 2001. 199 p.
41. Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Williams P.A. Structural complexity and crystallization: the Ostwald sequence of phases in the $Cu_2(OH)_3Cl$ system (botallackite–atacamite–clinoatacamite) // Structural Chemistry. 2017. Vol. 28. P. 153–159.
42. Kumari M., Secco Etalo A. Metal Order-disorder transitions and solid state reaction kinektics in Na_2SO_4–K_2SO_4 system // Canad. J. Chem. 1983. Vol. 61. P. 594–598.
43. Lacroix A. Mineralogie de la France // Librairie Polytechnique, Paris, France. 1910. Vol. 4.
44. Large fissure Tolbachinsky eruption, Kamchatka. 1975–1976 / Ed. S.A. Fedotov. M.: Nauka, 1984. 637 p.
45. Lyoo Soo Hyun., Park Hyun Min., Chung Sujin High-temperature structure analysis of $KLiSO_4$ by neutron powder diffraction // Materials Science. Physica B-condensed Matter. 2004. Vol. 348. P. 34-41.
46. Mata J., Solans X., Calvet M.T., Molera J., Font-Bardia M. X-ray structural characterization, Raman and thermal analysis of $LiNaSO_4$. The phase diagram of the Li_2SO4-Na_2SO_4 system // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. Vol. 14. P.
47. Markhinin E. K. Volcanoes and life (Problems of biovolcanology) // M .: Thought. 1980. 196 p.
48. Miyake, M., Morikawa, H., Iwai, S.I. Structure reinvestigation of the hightemperature form of K_2SO_4 // Acta Crystallographica. 1980. Vol. B36. P. 532–536.
49. Menyailov I.A., Nikitina L.P., Shapar V.N. Geochemical features of exhalations of the Great Fissure Tolbachik Eruption. M.: Nauka, 1980. 235 p.
50. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Agakhanov A.A. Lukina E. A., Avdontseva E.Y., Karpov G.A. Itelmenite, $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$, a new anhydrous sulphate mineral from the Tolbachik volcano // Mineralogical Magazine. 2018. Vol. 82. P. 1233 - 1241
51. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Nekrasova D.O., Borisov A.S., Shilovskikh V.V., Avdontseva E.Y. Glikinite, $Zn_3O(SO_4)_2$, a new anhydrous zinc oxysulfate mineral structurally based on OZn_4 tetrahedra // Mineralogical Magazine. 2020. Vol. 84 P. 563-567.
52. Nord A.G. Refinement of the Crystal Structure of Thenardite, Na_2SO_4(V) // Acta Chemica Scandinavica. 1973. Vol. 27. P. 814–822.
53. Nord A.G. Crystal structure of β-Li_2SO_4 // Acta Crystallogr. B. 1976. Vol. 32. P. 982–983.
54. Okada K., Osaka J. Structures of Potassium Sodium Sulphate // Acta Crystallographica. 1980. Vol. 36. P. 919–921.
55. O'Keeffe M., Hyde B.G. An alternative approach to crystal structures with emphasis on the arrangements of cations // Struct. Bond. 1985. Vol. 61. P. 77–144.

56. Ojima K., Nishihata Y., Sawada A. Structure of potassium sodium sulphate at temperatures from 296 K down to 15 K // Acta Crystallographica. 1995. Vol. B51. P. 287–293.
57. Palache C., Berman H., Frondel C. The System of Mineralogy Volume II. // John Wiley and Sons. 1951. P. 1837-1892.
58. Pekov I.V., Siidra O.I., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Murashko M.N., Sidorov E.G. Kaliochalcite, $KCu_2(SO_4)_2[(OH)(H_2O)]$, a new tsumcorite-group mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2014a.Vol. 26. P. 597-604.
59. Pekov I.V., Zubkova N.V. and Yapaskurt V.O. Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Savelyev D.P., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Wulffite, $K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$, and parawulffite, $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$, two new minerals from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Canadian Mineralogist. 2014b. Vol. 52. P. 699-716.
60. Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Yapaskurt V.O.,Belakovskiy D.I.,Chukanov N.V.,Lykova I.S.,Sidorov E.G. Kononovite, $NaMg(SO_4)F$, a new mineral from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2015. Vol. 27. P. 575-580.
61. Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O.,Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Shuvalovite, $K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2016. Vol. 28. P. 53-62.
62. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Dravertite, $CuMg(SO_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2017. Vol. 29. P. 323 - 330.
63. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Agakhanov A.A.,Pushcharovsky D.Y.,Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I.,Vigasina M.F.,Sidorov E.G., Britvin S.N. Cryptochalcite, $K_2Cu_5O(SO_4)_5$, and cesiodymite, $CsKCu_5O(SO_4)_5$, two new isotypic minerals and the K-Cs isomorphism in this solid-solution series // European Journal of Mineralogy. 2018. Vol. 30. P. 593-607.
64. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Nishanbaevite. Mineralogical Magazine. 2019a. IMA 2019-012. CNMNC Newsletter No. 50. P. 31.
65. Pekov I.V., Britvin S.N., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Sidorov E.G. Elasmochloite, $Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. 2019b. Vol. 31. P. 1025–1032.

66. Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Gurzhiy V.V., Agahanov A.A., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I., Vigasina M.F., Koshlyakova N.N., Sidorov E., Giester G. Alkali sulfates with aphthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Metathénardite, a natural high-temperature modification of Na_2SO_4 // Canadian Mineralogist. 2020a. Vol. 57(6). P. 885–901.
67. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G, Pushcharovsky D.Y. Philoxenite,$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Al_{0.5})(SO_4)_8$, a new mineral from fumarole exhalations of the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. // Notes of the Russian Mineralogical Society. 2020b. Vol. 149. P. 67-77.
68. Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Britvin S.N., Turchkova A.G., Pushcharovsky D.Y. Eleomelanite, $(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // // The Canadian Mineralogist. 2020c. Vol. 58. № 5. P. 625-636.
69. Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarole systems of the oxidizing type on Tolbachik Volcano – a mineralogical and geochemical unicum // Geology and Geophysics. 2020. Vol. 61. No. 5-6. P. 826-843.
70. Pekov, I.V., Britvin, S.N., Yapaskurt, V.O., Krivovichev, S.V., Vigasina, M.F., Sidorov, E.G. Vasilseverginite, $Cu_9O_4(AsO_4)_2(SO_4)_2$, a new fumarolic mineral with a hybrid structure containing novel anion-centered tetrahedral structural units // American Mineralogist. 2021. Vol. 106. P 633-640.
71. Petříček, V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials. 2014. Vol. 229. No. 5. P. 345-352.
72. Pushcharovsky D.Yu. Mineralogical crystallography / M.: GEOKART; GEOS. 2020. 342 p.
73. Rasmussen S.E., Jorgensen J.E., Lundtoft B. Structures and Phase Transition of Na_2SO_4 // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 42-47.
74. Saprykina O.Yu., Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermal expansion of Na2SO4 (Cmcm) and other sodium sulfate polymorphs // Glass Physics and Chemistry. 2018. V. 44. pp. 95–99.
75. Samoilenko S.B., Melnikov D.V., Maguskin M.A., Ovsyannikov A.A. The beginning of a new fissure Tolbachinsky eruption in 2012 // Bulletin of the Kamchatka Regional Organization "Educational and Scientific Center". Series: Earth Sciences. 2012. No. 2. S. 20-22.
76. Scherf C., Ivanov N.R., Su Jin Chung, Theo Hahn and Klapper H. High-temperature phase transitions and domain structures of $KLiSO_4$: studied by polarisation-optics, X-ray topography

and liquid–crystal surface decoration // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2017. Vol. 232(6) P. 2016-2030.

77. Schroeder K., Kvist A. The Phase Diagram of the System Li_2SO_4 - Na_2SO_4 from Differential Thermal Analysis // Zeitschrift für Naturforschung A. 1968. Vol. 24. P. 844-847.
78. Schulz H., Zucker U., Frech R. Crystal structure of $KLiSO_4$ as a function of temperature // Acta Cryst. 1985. Vol. B41. P. 21-26.
79. Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdomtseva E.Y., Knyazev A.V., Bubnova R.S. Dobrovolskyite, $Na_4Ca(SO_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2021. Vol. 85. P. 233-241.
80. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic // Acta Crystallogr. 1976. Vol. A32. P. 751–767.
81. Shepard C.U. Aphthitalite // Treatise on Mineralogy. First edition. New Haven. 1832. Vol. 1. P. 36.
82. Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E. Alkali sulfates with aphthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. A new mineral, natroaphthitalite, and new data on belomarinaite // Canadian Mineralogist. 2020. Vol. 58(2). P. 167–181.
83. Shorets O.Yu., Filatov S.K., Firsova V.A., Bubnova R.S. Solid-phase synthesis in a thermal X-ray installation and subsequent study of the synthesis product during its cooling // Physics and Chemistry of Glass. 2021. V. 47. No. 2. S. 237–242.
84. Shorets O.Yu., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Firsova V.A., Bubnova R.S. High-temperature crystal chemistry of sulfates of the Na_2SO_4 - K_2SO_4 system // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 44. No. 2. S. 1–13.
85. Speranskaya E.I., Barskaya I.B. X-ray and thermal study of alloys of the Na_2SO_4-Ca_2SO_4 system // Journal of Inorganic Chemistry. 1961. T. 6 S. 1392-1396.
86. Siidra O.I., Vergasova L.P., Kretser Y.L., Polekhovsky Y.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V.Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. III. Evdokimovite, $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$ // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78. P. 1711–1724.
87. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Lukina E.A., Avdontseva E.Y., Vergasova L.P., Vlasenko N.S., Filatov S.K., Turner R., Karpov G.A. Copper oxosulphates from fumaroles of Tolbachik volcano: puninite, $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ – a new mineral species and structure

refinements of kamchatkite alumoklyuchevskite // European Journal of Mineralogy. 2017. Vol. 29. P. 499-510.

88. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Lukina E.A., Depmeier W.,Bubnova R.S.,Agakhanov A.A.,Avdontseva E.Y., Filatov S.K., Kovrugin V.M. Saranchinaite, $Na_2Cu(SO_4)_2$, A New Exhalative Mineral from Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the Reversible Dehydration of Kröhnkite, $Na_2Cu(SO_4)_2(H_2O)_2$ // Mineralogical Magazine. 2018a. Vol. 82. P. 257-274.
89. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Lukina E.A., Shilovskikh V.V. Belousovite, $KZn(SO_4)Cl$, a new sulfate mineral from the Tolbachik volcano with apophyllite sheet-topology // Mineralogical Magazine. 2018b. Vol. 82. P. 1079-1088.
90. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Lukina E.A., Zaitsev A.N., Filatov S.K., Pekov I.V., Karpov G.A., Yapaskurt V.O. Hermannjahnite, $CuZn(SO_4)_2$, a new mineral with chalcocyanite derivative structure from the Naboko scoria cone of the 2012-2013 fissure eruption at Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Mineralogy and Petrology. 2018c. Vol. 112. P. 123-134.
91. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Vlasenko N.S. Koryakite, $NaKMg_2Al_2(SO_4)_6$, a new NASICON-related anhydrous sulfate mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia //Mineralogical Magazine. 2020a. Vol. 84. P. 283-287.
92. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Shilovskikh V.V. Majzlanite, $K_2Na(ZnNa)Ca(SO_4)_4$, a new anhydrous sulfate mineral with complex cation substitutions from Tolbachik volcano //Mineralogical Magazine. 2020b. Vol. 84. P. 153-158.
93. Smithson J. On a saline substance from Mount Vesuvius // Royal Society of London, Philosophical Transactions. 1813. P. 256-262.
94. Tanaka K., Naruse H., Morikawa H., Marumo F. Phase-transition process of Na_2SO_4(III) to Na_2SO_4 (I) and anharmonic thermal vibration // Acta Crystallographica Section B. 1991. Vol. B 47. P. 581–588.
95. Solans X., Calvet T.M., Martinez-Sarrion M.L., Mestres L., Bakkali A., Bocanegra E.H., Mata J., Herraiz M. Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on $LiKSO_4$: A New Phase Transition // Journal of Solid State Chemistry. 1999. V. 148. P. 316-324.
96. Vegas A. Cations in inorganic solids // Crystallogr. Rev. 2000. Vol. 7. P. 189–283.
97. Vergasova L.P. Fumarolic minerals of the Olympiysky breakthrough // Bulletin of volcanological stations. 1977. No. 53. S. 77-89.
98. Vergasova L.P., Filatov S.K. Minerals of volcanic exhalations are a special genetic group (based on the materials of the Tolbachik eruption of 1975–1976) // Notes of the All-Russian Mineralogical Society. 1993. No. 122(4). pp. 68-76.

99. Vergasova L.P., Filatov S.K., Dunin-Barkovskaya V.V. Posteruptive activity of the first BTFE cone and modern volcanic formation of bauxites // Volcanology and Seismology. 2007. No. 2. S. 55–77.
100. Vergasova L.P., Filatov S.K. New minerals in products of fumarolic activity of the Great Fissure Tolbachik Eruption // Volcanology and Seismology. 2012. No. 5. P. 3–12.
101. Vergasova L.P., Filatov S.K. Experience in studying volcanogenic-exhalation mineralization // Vulkanology and seismology. 2016. №2. pp. 3-17.
102. Vergasova L.P., Karpov G.A., Filatov S.K. Mineralogy of altered rocks of modern hydrothermal systems and volcanic exhalations of Kamchatka // History of science and technology. 2017. No. 7. P. 52–65.
103. Vergasova L.P., Filatov S.K., Moskaleva S.V., Nazarova M.A., Shablinsky A.P. Posteruptive activity of the Third Cone of the Northern Breakthrough of the Great Fissure Tolbachik Eruption (Kamchatka, 1975-1976) // Volcanology and Seismology. 2022. №3. pp. 1-15.
104. Volkov S.N., Filatov S.K., Bubnova R.S., Ugolkov V.L., Svetlyakova T.N. Kokh A.E. Thermal expansion and polymorphic order–disorder transformation in the family of borates BaNaMe(BO3)2, Me = Sc, Y // Glass Physics and Chemistry. 2012. V. 38. No. 1. S. 164–174.
105. Volynets O.N., Flerov G.B., Andreev V.K., Popolitov E.I., Abramov V.A., Petrov L.L., Shcheka S.A. Petrochemistry, geochemistry and questions of the genesis of rocks of the Great fissure Tolbachik eruption of 1975-1976. // DAN. 1978. V. 238. No. 4. S. 940-943.
106. Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertz D., Hack K., Müller M. Critical thermodynamic evaluation of the binary sub-systems of the core sulphate system Na_2SO_4–K_2SO_4–$MgSO_4$–$CaSO_4$ // Calphad. 2021. Vol. 72 P. 102-234.
107. Zachariasen W.H., Ziegler G.E. The crystal structure of anhydrous sodium sulfate // Zeitschrift fur Kristallographie. 1932. Vol. 81. P. 92-101.

Applications

Application 1. New minerals - sulfates discovered at Tolbachik volcano since 2014.

Mineral	The formula is	IMA NO.	Link
Kaliochalcite	$KCu_2(SO_4)_2$ $[(OH)(H_2)]$	2013-037	Pekov et al., 2014
Paravulfite	$K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$	2013-036	
Wolfit	$K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$	2013-035	
Eudokimovit	$Tl_4(VO)_3(SO_4)5(H_2O)_5$	2013-041	Siidra et al., 2014
Bubnovait	$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$	2014-108	Gorelova et al., 2015.
Cononovit	$NaMg(SO_4)F$	2013-116	Pekov et al., 2015.
Evesit	$Na_3H(SO_4)_2$	2013-138	Filatov et al., 2016.
Shuvalovit	$K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$	2014-057	Pekov et al. , 2016
Draverts	$CuMg(SO_4)_2$	2014-104	Pekov et al. , 2017
Puninite	$Na_2Cu_3O(SO_4)_3$	2015-012	Siidra et al., 2017.
Cryptohalcite	$K_2Cu_5O(SO_4)_5$	2014-106	Pekov et al., 2018.
Cesiodymite	$CsKCu_5O(SO_4)_5$	2016-002	
Saranchinaite	$Na_2Cu(SO_4)_2$	2015-019	Siidra et al., 2018.
Hermannianite	$CuZn(SO_4)_2$	2015-050	
Belousovit	$KZn(SO_4)Cl$	2016-047	
Itelmenite	$Na_4Mg_3Cu_3(SO_4)_8$	2015-047	Nazarchuk et al., 2018.
Belomarinaite	$KNa(SO_4)$	2017-069a	Filatov et al., 2019
Nishanbayevit	$KAl_2O(AsO_4)(SO_4)$	2019-012	Pekov et al. , 2019
Elasmochloite	$Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$	2018-015	
Koryakit	$NaKMg_2Al_2(SO_4)_6$	2018-013	Siidra et al., 2020.
Natroaftitalite	$K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$	2018-091	Shchipalkina et al., 2020.
Petrovit	$Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$	2018-149b	Filatov et al., 2020.
Philoxenitis	$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2$ $(Mg,Cu)_3$ $(Fe^{3+}_{0.5}$	2015-108	Pekov et al. , 2020

	$Al_{0.5})(SO_4)_8$		
Eleomelanite	$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$	2015-118	
Metatenarditis	Na_2SO_4(pr.gr.$P6_3$/mm)	2015-102	
Glycinite	$Zn_3O(SO_4)_2$	2018-119	Nazarchuk et al., 2020.
Maislanite	$K_2Na(ZnNa)Ca(SO_4)_4$	2018-016	Siidra et al., 2020.
Vasylseverginitis	$Cu_9O_4(AsO_4)_2$ $(SO_4)_2$	2015-083	Pekov et al. , 2021
Dobrovolskyit	$Na_4Ca(SO_4)_3$	2019-106	Shablinskii et al. , 2021

Application 2. Parameters of refinement of the crystal structure of belomarinite in centrosymmetric sp. gr. *P-3m1* and noncentrosymmetric *P*3*m*1 at room temperature.

Chemical formula as a result of clarification	**$KNaSO_4$**	
Mr (Molecular weight)	158.1	332.4
crystal system, spatial group	Trigonal, *P3m1*	Trigonal, *P-3m1*
Temperature (K)	293	
a, *c* (Å)	5.6072(3), 7.1781(4)	5.6072(3), 7.178(3)
V (Å^3)	195.45(2)	195.45(9)
Z	2	
Radiation	Mo *Kα*	
μ (mm^{-1})	1.87	2.35
Diffractometer	Bruker Kappa APEX DUO	
Measured, independent, and observable reflexes	2069, 713, 664	713, 407, 383
R_{int}	0.012	0.007
(sin θ/λ)max (Å^{-1})	0.851	0.851
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.027, 0.033, 1.95	0.048, 0.077, 5.01

Application 3. Atomic coordinates, occupancy parameters, and equivalent atomic displacement parameters (Å^2) for belomarinite in the centrosymmetric group *P-3m1*.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
Na	0	0	0.5	0.0176 (10)	1
M1(Na/K)	0.666667	0.333333	0.6899 (3)	0.0241 (5)	0.5/0.5
K	0	0	0	0.0357 (8)	1
S1	0.666667	0.333333	0.2383 (3)	0.0189 (4)	1
O1	0.666667	0.333333	0.0402 (14)	0.062 (3)	1
O2	0.8075	-0.8075	0.3033	0.063	1

Application 4: Parameters of anisotropic atomic shifts (Å^2) in the crystal structure of belomarinite in the centrosymmetric group *P*-3*m*1.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.0174 (5)	0.0174 (5)	0.035 (1)	0.0087 (2)	0	0
*M*1	0.0145 (9)	0.0145 (9)	0.031(2)	0.0072 (4)	0	0
*M*2	0.0325(8)	0.0325 (8)	0.026 (2)	0.0162 (4)	0	0
K	0.0450 (5)	0.0450 (5)	0.0204 (7)	0.0225 (2)	0	0
S1	0.0173 (7)	0.0173 (7)	0.029 (1)	0.0086 (3)	0	0
S2	0.0151 (6)	0.0151 (6)	0.0134 (9)	0.0075 (3)	0	0
O1	0.099 (5)	0.099 (5)	0.016 (3)	0.049 (3)	0	0
O2	0.045 (2)	0.045 (2)	0.023 (3)	0.023 (1)	0	0
O3	0.078 (3)	0.078 (3)	0.050 (3)	0.063 (3)	-0.005 (1)	0.005 (1)
O4	0.049 (2)	0.049 (2)	0.081 (4)	0.036 (2)	-0.019 (1)	0.019 (1)

Application 5. Some bond lengths for belomarinite in the centrosymmetric group *P-3m1*.

Link	Length, Å	Link	Length, Å
	K	*M*1 ($Na_{0.78}$ $K_{0.22}$)	
K-O3	2.842(7) × 3	*M1-O1*	2.588(10)
K-O4	2.885(7) × 3	*M1-O3*	2.816(4) × 6
K-O1	3.243(2) × 3	*M1-O4*	3.050(8) × 3
K-O2	3.254(2) × 3	< *M1-O*>$_{.10}$	2.863
< K-O>$_{.12}$	3.056	*M*2 ($K_{0.78}$ $Na_{0.22}$)	
	Na	*M2-O2*	2.388(7)
Na1-O3	2.332(8) × 3	*M2-O4*	2.815(2) × 6
Na1-O4	2.355(8) × 3	*M2-O3*	3.150(5) × 3
<Na-O>$_{.6}$	2.344	< *M2-O*>$_{.10}$	2.873
S1-O1	1.378(10)	S2-O2	1.485(8)
S1-O4	1.446(4) × 3	S2-O3	1.458(5) × 3
<S1-O>$_{.4}$	1.429	<S2-O>$_{.4}$	1.465

Application 6. - Parameters of refinement of the crystal structure of belomarinite in centrosymmetric pr. gr. *P*-3*m*1 and noncentrosymmetric *P*3*m*1 at 300 ℃.

Chemical formula as a result of clarification	**$KNaSO_4$**	
Mr (Molecular weight)	332.4	
crystal system, spatial group	Trigonal, *P*-3*m*1	Trigonal, *P*3*m*1
Temperature (K)	573	
a, *c* (Å)	5.6914 (6), 7.370 (3)	5.6914 (10), 7.3696 (10)
V (Å^3)	206.73(9)	206.73(6)
Z	2	
Radiation	Mo *Kα*	
μ (mm^{-1})	2.22	1.77

Diffractometer	Rigaku XtaLAB Synergy-S	
Measured, independent, and observable reflexes	684, 221, 173	684, 285, 216
R_{int}	0.035	0.026
(sin θ/λ)max (Å^{-1})	0.686	0.686
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.056, 0.088, 3.73	0.050, 0.115, 4.75

Application 7. Coordinates, equivalent atomic displacement and occupancy parameters for belomarinite at 300 °C in the noncentrosymmetric group *P*3*m*1.

	x	*y*	*z*	U_{eq}	Occ. (<1)
Na	0	0	0.533(11)	0.047(12)	1
*M*1(Na/K)	0.6666	0.3333	0.708 (5)	0.034(13)	0.95/0.05(13)
*M*2(Na/K)	0.3333	0.6666	0.312(4)	0.060(10)	0.05/0.95(13)
K	0	0	0.013(10)	0.072(6)	1
S1	0.6666	0.3333	0.256(3)	0.044(6)	1
S2	0.3333	0.6666	0.775(4)	0.036(5)	1
O1	0.6666	0.3333	0.043(9)	0.07(2)	1
O2	0.3333	0.6666	0.951(11)	0.14(4)	1
O3	0.202(4)	-0.202(4)	0.707(10)	0.12(3)	1
O4	0.814(3)	-0.814	0.311(6)	0.057(12)	1

Application 8. Parameters of anisotropic shifts of the atoms (Å^2) of belomarinite at 300 °C in the noncentrosymmetric group *P*3*m*1.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na	0.041 (6)	0.041 (6)	0.006 (3)	0.021 (3)	0	0
M1	0.009 (10)	0.009 (10)	0.08(3)	0.004 (5)	0	0
M2	0.061 (8)	0.061 (8)	0.06(2)	0.030 (4)	0	0
K	0.072 (6)	0.072 (6)	0.074 (15)	0.036 (3)	0	0
S1	0.057 (8)	0.057 (8)	0.018 (8)	0.028 (4)	0	0
S2	0.020 (5)	0.020 (5)	0.066 (13)	0.010 (2)	0	0
O1	0.07 (2)	0.07 (2)	0.07 (6)	0.033 (10)	0	0
O2	0.19 (5)	0.19 (5)	0.04 (5)	0.10 (2)	0	0
O3	0.08 (2)	0.08 (2)	0.22 (7)	0.07 (2)	-0.020 (13)	0.020 (13)
O4	0.052 (12)	0.052 (12)	0.08 (2)	0.036 (13)	0.004 (9)	-0.004 (9)

Application 9. Some bond lengths for belomarinite at 300 °C in the noncentrosymmetric group *P*3*m*1.

Link	Length, Å	Link	Length, Å
	K	*M*1 ($Na_{0.95}$ $K_{0.05}$)	
K-O3	3.01(8) × 3	*M1-O1*	2.47(8)
K-O4	2.86(7) × 3	*M1-O3*	2.87(3) × 6
< K-O>$_{.6}$	2.935	< *M1-O*>$_{.7}$	2.812
		*M*2 ($K_{0.05}$ $Na_{0.95}$)	
	Na	*M2-O2*	2.66(9)
Na1-O3	2.37(6) × 3	*M2-O4*	2.852(12) × 6
Na1-O4	2.46(6) × 3	*M2-O3*	3.19(7) × 3
<Na-O>$_{.6}$	2.415	< *M2-O*>$_{.10}$	2.934
S1-O1	1.57(7)	S2-O2	1.30(9)
S1-O4	1.51(2) × 3	S2-O3	1.39(4) × 3
<S1-O>$_{.4}$	1.525	<S2-O>$_{.4}$	1.367