

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАСШИРЕНИЕ ГАЛОТРИХИТА $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

© 2023 Д. члены Р. М. Шевелева*^{1,2}, Е. С. Житова¹, А. Н. Купчиненко¹,
М. Г. Кржижановская², А. А. Нуждаев¹

¹Институт Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН,
Бул. Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*E-mail: rezeda_marsovna@inbox.ru

Поступила в редакцию: 20.12.2023 г.

После доработки: 22.01.2024 г.

Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Галотрихит – широко распространенный минерал поствулканических обстановок и зон окисления рудных месторождений. Он устойчив до температуры 70 °С, дальнейшее нагревание приводит к образованию рентгеноаморфной фазы I. При температуре 340–660 °С появляются рефлексы миллозевичита (преобладающая фаза) и микасаита. Миллозевичит и микасаит разрушаются при температуре >660 °С с образованием рентгеноаморфной фазы II. Согласно данным синхронного термического анализа, переход из галотрихита в безводные сульфаты сопровождается потерей молекул H_2O , что составляет порядка 42.9 мас.%, переход в рентгеноаморфную фазу II вызван потерей SO_3 , которая составляет около 37.4 мас.%, оба этапа сопровождаются эндотермическими эффектами. Термическое расширение галотрихита резко анизотропно, максимальное расширение определяется сдвиговыми деформациями решетки в плоскости моноклинности вдоль биссектрисы тупого угла β , а наименьшее – направлением прочных связей S–O–Fe внутри комплексов $[\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{0-}$. Значительное объемное расширение галотрихита ($9(3) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) происходит благодаря определяющей роли водородных связей в строении кристаллической структуры.

Ключевые слова: галотрихит, термическое расширение, термическое преобразование, микасаит, миллозевичит, вулканический массив Большой Семячик

DOI: 10.31857/S0869605524020077, EDN: RMDYRJ

ВВЕДЕНИЕ

Галотрихит $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ – водный сульфат алюминия и двухвалентного железа, один из наиболее распространенных минералов группы галотрихита с общей формулой $M^{2+}M_2^{3+}(\text{SO}_4)_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$, где $M^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ и $M^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}$. Кристаллическая структура галотрихита состоит из изолированных тетраэдров SO_4 , октаэдров $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$, молекул H_2O и кластеров $[\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{0-}$, связанных в единую трехмерную кристаллическую постройку посредством водородных связей (Lovas, 1986; Zhitova et al., 2023). Галотрихит характерен для подзоны кислотного выщелачивания в зоне окисления рудных месторождений (Riaza, Muller, 2010; Eremin et

al., 2014; Gongalsky, Krivolutskaya, 2019), а также широко распространен среди солевых выцветов термальных полей, образующихся в низкотемпературных (до ~100 °С) поствулканических системах (Федотов, Масуренков, 1991; Rodríguez, Bergen, 2017; Ulloa et al., 2018; Шевелева и др., 2023).

С точки зрения экологии образование сульфатов двух- и трехвалентных металлов, в том числе галотрихита, является важным показателем низкого pH и обогащения катионами данных металлов, циркулирующих в пределах минералообразующей системы метеорных вод (Riaza, Muller, 2010). В недавних работах было предложено использовать степень гидратированности ассоциирующих друг с другом сульфатов железа и алюминия в качестве маркеров климатологических условий: температуры, количества осадков, влажности (Riaza, Muller, 2010). Это представляется важным и для аппроксимации на климатические условия Марса, где, предположительно, широко распространены сульфаты железа (Bibring et al., 2006, 2007).

Также важно понимать фазовое преобразование вещества при различных температурах и сохранении элементного состава при изучении поствулканических процессов. В данных условиях образование и последующее изменение минералов может протекать в широком температурном интервале, а также могут иметь место наложенные процессы. В работе А. Бузату с соавторами галотрихит был прокален *ex situ*, в результате чего образовалась фаза $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Buzatu et al., 2016), которая не имеет чисто природных аналогов, но описана на угольных пожарах, считающихся техногенными (Kruszewski, 2013). Отметим, что количественно преобладающим элементом в галотрихите является Al, а при прокаливании галотрихита описана только фаза $\text{Fe}-\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Buzatu et al., 2016), при этом не вполне понятно, какую фазу образует Al.

В настоящей работе галотрихит впервые изучен методом терморентгенографии *in situ*, в дополнение к чему проведено исследование образца с помощью синхронного термического анализа.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы. Для исследования был использован образец галотрихита с термального поля Северный кратер Центрального Семячика (вулканический комплекс Большой Семячик, Камчатка) (рис. 1, а, б). Ранее нами были опубликованы данные химического состава и кристаллической структуры для образца галотрихита данной локации (Шевелева и др., 2023; Zhitova et al., 2023). Для него характерна примесь Mg, которая может варьировать: согласно данным электронно-зондового микроанализа $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ может достигать 50:50 (Шевелева и др., 2023), согласно структурному уточнению соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ составило 70:30 в исследованном кристалле (Zhitova et al., 2023). Другие примеси в существенных количествах не обнаружены, стехиометрия соответствует галотрихиту (Шевелева и др., 2023), содержание воды соответствует идеальной формуле согласно структурному уточнению (Zhitova et al., 2023), таким образом, химическая формула исследованного галотрихита $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Галотрихит развит на термальных полях вулканического комплекса Большой Семячик повсеместно. На указанном термальном поле галотрихит был отобран в виде солевой ажурной корочки в ассоциации с алуногеном, вольтаитом, опалом, гипсом и иллитом (рис. 1, в, г). Корочка нарастала на аргиллизиты вблизи парогазовой струи. Температура поверхности (на солевой корочке и непосредственно под ней) составляла 43–44 °С, а температура грунта на глубине 20 см достигала ~60 °С. Образец чистого галотрихита для анализа отбирался с использованием бинокуляра.

Порошковая терморентгенография. Термическое поведение галотрихита было изучено методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV (при $I = 30$ мА, $U = 40$ кВ, излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406$ Å), оснащенном высокотемператур-

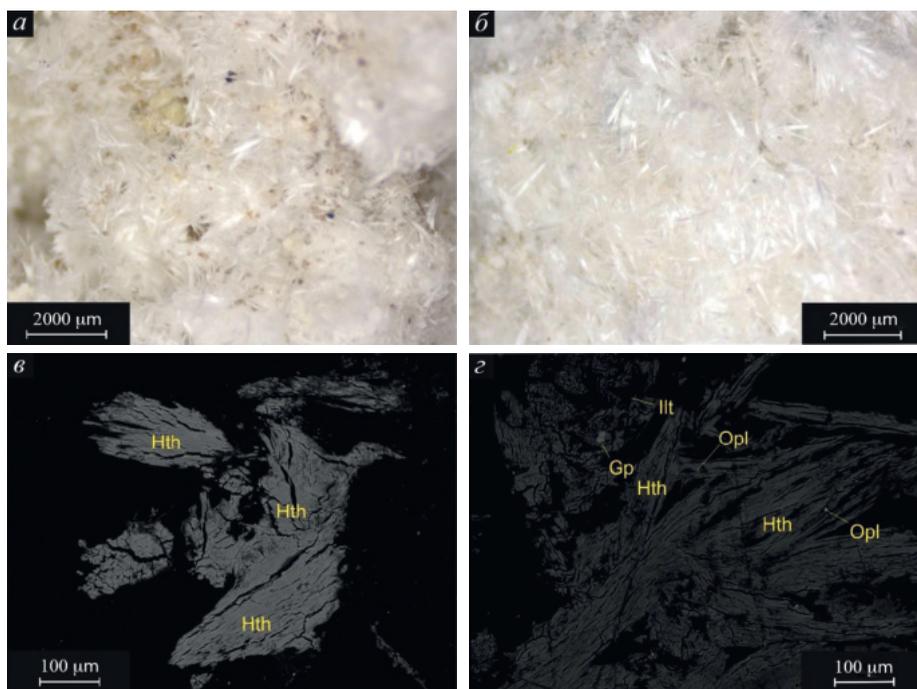


Рис. 1. Белые игольчатые кристаллы галотрихита с термального поля вулканического комплекса Большой Семячик (а, б) и изображения галотрихита в обратно-рассеянных электронах: (в) волокнистые агрегаты галотрихита (Hth), (г) галотрихит в ассоциации с опалом (Opl), гипсом (Gp) и иллитом (Ilt).

Fig. 1. White acicular crystals of halotrichite from thermal field of the Bolshoi Semiachik volcano (a, б) and SEM (BSE mode) images of halotrichite: (в) fibrous aggregates of halotrichite (Hth), (г) halotrichite in association with opal (Opl), gypsum (Gp) and illite (Ilt).

ной камерой Rigaku SHT–1500. Образец растирался в корундовой ступке и выкладывался на платиновую подложку. Съемка проводилась в интервале температур от 30 до 740 °С. В интервале от 30 до 200 °С температурный шаг съемки составил 10 °С, а при дальнейшем нагревании – 20 °С. Рентгенограммы были записаны в интервале углов 2θ от 5 до 70 ° с шагом 0.02 °, при скорости съемки 4 °/мин. Параметры элементарной ячейки галотрихита в интервале температур 30–70 °С были рассчитаны методом Паули с использованием программы Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009) и структурной модели галотрихита из работы (Lovas, 1986). Расчеты коэффициентов тензора термического расширения и уравнений аппроксимации параметров элементарной ячейки от температуры проводились в программе Theta to Tensor (ТТТ) (Бубнова и др., 2013). Для количественного анализа фаз, образовавшихся при нагревании в интервале температур 360–620 °С, использовался метод Ритвельда, аппроксимация проводилась полиномом Чебышева 9-го порядка.

Синхронный термический анализ. Термические эффекты были изучены методом термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа с использованием прибора DSC/TG Netzsch STA 449 F3 (NETZSCH, Selb, Германия) путем нагрева образца в атмосфере Ag в диапазоне температур 30–1000 °С при скорости изменения температуры 10 °С × мин⁻¹ и расходе газа 20 мл/мин. Образец растирался в агатовой ступке и помещался в платиновый держатель, масса образца составляла 32 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Устойчивость галотрихита и термическое преобразование. Галотрихит устойчив до температуры 70 °С, дальнейшее нагревание приводит к образованию рентгеноаморфной фазы (рис. 2). При температурах 340–360 °С появляются слабые рефлексы миллозевичита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а при температурах 360–380 °С возникают рефлексы изоструктурного миллозевичиту микасаита $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$ (табл. 1, рис. 2, 3). Несмотря на то, что микасаит и миллозевичит – изоструктурные минералы, они отличаются параметрами элементарной ячейки и, следовательно, положением рефлексов на рентгенограмме (рис. 3). Оба соединения оказались устойчивы до температуры 640 °С, однако в интервале 600–640 °С рефлексы микасаита становятся заметно менее интенсивными. В температурном интервале 660–740 °С вновь наблюдается рентгеноаморфная фаза.

Определение количественного соотношения высокотемпературных фаз методом Ритвельда. По результатам фазового количественного анализа, миллозевичит превалирует в интервале температур 360–620 °С (рис. 4): его содержание варьировало от ~96 до ~57%, а количество микасаита не превышало 43%. Данные количественного фазового анализа по соотношению миллозевичита и микасаита представлены на рис. 4. В идеальной формуле галотрихита соотношение $\text{Al}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$, а в экспериментально определенных формулах (Шевелева и др., 2023) в позиции Fe присутствует и Mg, соответственно, соотношение $\text{Al}:\text{Fe}^{2+}$ выше, при этом в качестве небольшой примеси к галотрихиту может присутствовать водный сульфат Al – алуноген, что может еще более повышать превалирование Al над Fe. В области повышенных

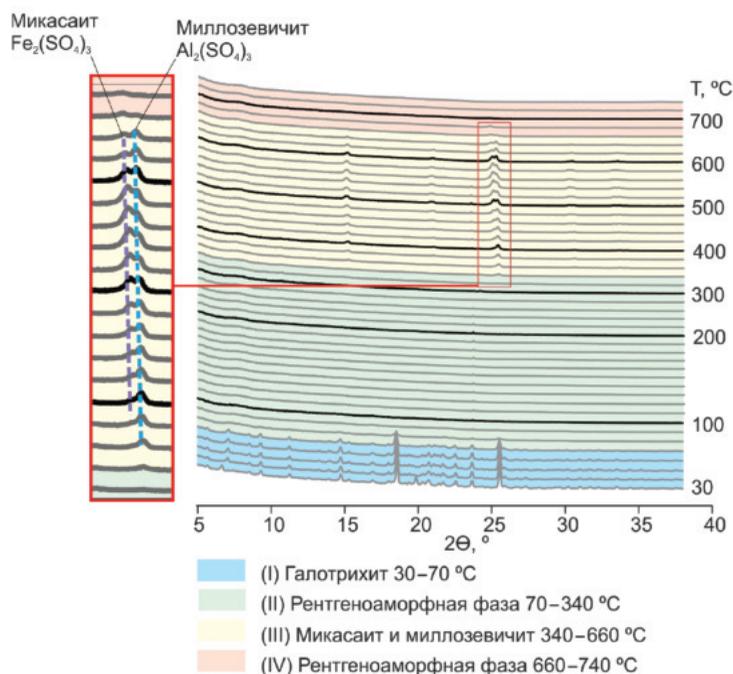


Рис. 2. Этапы преобразования галотрихита согласно терморентгенографии в интервале температур от 30 до 740 °С: (I) галотрихит, (II) рентгеноаморфная фаза, (III) микасаит и миллозевичит и (IV) рентгеноаморфная фаза.

Fig. 2. Stages of the high-temperature halotrichite transformation within range from 30 up to 740 °C: (I) halotrichite; (II) X-ray amorphous phase, (III) mikasaite and millosevichite and (IV) X-ray amorphous phase.

Таблица 1. Кристаллографические параметры структурных моделей галотрихита, миллозевичита и микасаита

Table 1. The unit-cell parameters of structural models of halotrichite, millosevichite and mikasaite

Минерал	Галотрихит	Миллозевичит	Микасаит
Идеальная формула	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$
Температурный диапазон, °C	30–70	340–660	360–660
Сингония	Моноклинная	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
$a, \text{Å}$	6.1954(7)	8.032	8.2362(2)
$b, \text{Å}$	24.262(3)	8.032	8.2362(2)
$c, \text{Å}$	21.262(2)	21.36	22.1786(10)
$\alpha, ^\circ$	90	90	90
$\beta, ^\circ$	100.30	90	90
$\gamma, ^\circ$	90	120	120
$V, \text{Å}^3$	3144.45	1193.38	1302.92
Z	4	6	6
Ссылка	Lovas, 1986	Kato, Daimon, 1979	Christidis, Rentzeperis, 1976

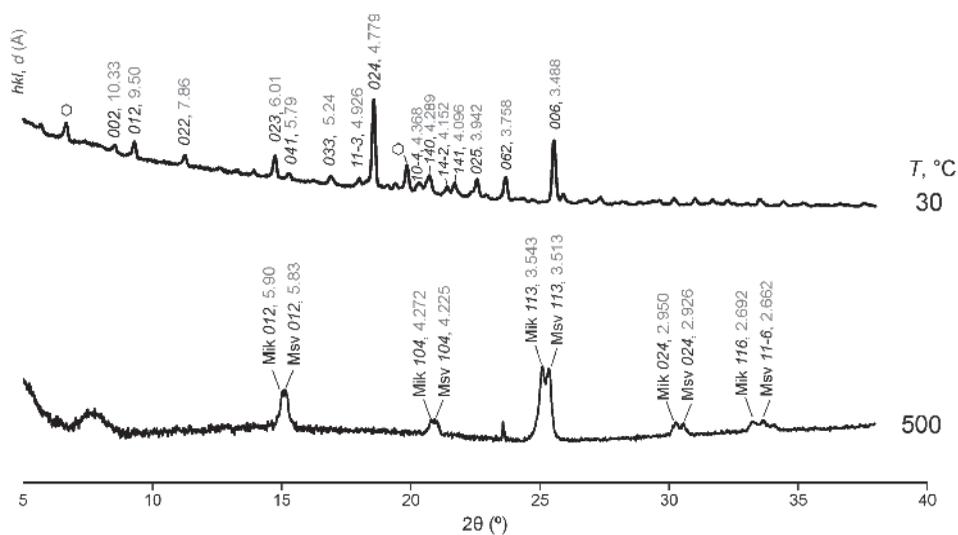


Рис. 3. Проиндексированные рентгенограммы галотрихита (с примесью алуногена, которая отмечена шестиугольником) при $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ и смеси микасаита (Mik) с миллозевичитом (Msv) при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 3. Indexed X-ray diffraction patterns of halotrichite (with an admixture of alunogen, which is marked by a hexagon) at $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, and a mixture of mikasaite (Mik) and millosevichite (Msv) at $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

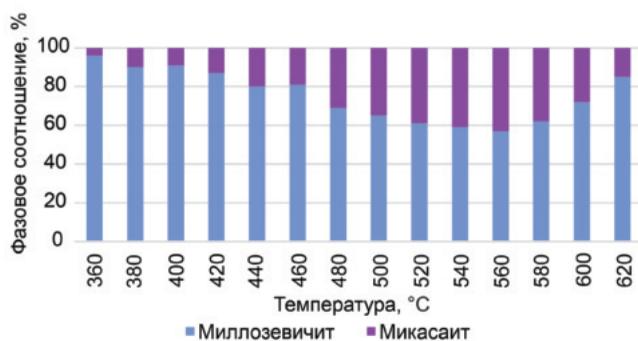


Рис. 4. Фазовое соотношение миллозевичита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и микасайта $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$.
 Fig. 4. Phase relation of millosevichite $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and mikasaite $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$.

температур и сосуществования безводных сульфатов миллозевичит (сульфат алюминия) количественно существенно преобладает над микаситом (сульфатом железа), однако их соотношение варьирует, что свидетельствует о присутствии рентгеноаморфной фазы переменного состава. Присутствие рентгеноаморфной фазы также связано с тем, что соотношение между катионами и сульфатом в продуктах разложения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 + \uparrow \text{H}_2\text{O}$ не соответствует соотношению в исходной формуле $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Отдельно стоит отметить, что при нагревании происходит окисление железа, причем при температуре ниже 400 °C.

Синхронный термический анализ. Основной этап потери массы ~41.3% обнаруживается в интервале от 35 до ~358 °C, что соответствует выходу структурных молекул H_2O . Потеря массы идет постепенно: (I) с 35 до ~70 °C идет практически плато с потерей менее 0.5%, (II) после 70 °C начинается второй стремительный этап потери массы, который прослеживается (по перегибу кривой) до температуры порядка 358 °C. В области от 358 до 664 °C наблюдается практически плато с небольшой потерей массы (~1%) в первой половине интервала, что соответствует полю стабильности микасайта и миллозевичита, во второй половине интервала (в области от 550 до ~620 °C), где данные минералы также стабильны, потеря массы нарастает и составляет около 3.2%. Резкая потеря массы ~36.3% происходит в интервале температур от 664 до ~864 °C и может быть отнесена к полной потере SO_3 , что объясняет верхний предел стабильности безводных сульфатов. На температурном интервале от 864 до 1500 °C наблюдается небольшое уменьшение массы 1,5%, что может соответствовать выходу кислорода. Полный температурный диапазон потери сульфатной группы (с разной интенсивностью), видимо, составляет от 450 до 1200 °C (рис. 5), что соответствует потере массы 36.6%, то есть содержанию SO_3 в галотрихите. После выхода сульфатной группы стабильными остаются оксиды Fe, Al. В целом данные термического анализа согласуются с опубликованными ранее (Frost et al., 2007, 2010).

Термическое расширение галотрихита. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры представлены на рис. 6, аппроксимация зависимостей проводилась уравнением первого порядка (рис. 6). В табл. 2 представлены коэффициенты тензора теплового расширения галотрихита. Коэффициент детерминации высокий для всех параметров элементарной ячейки, кроме параметра b , для которого, однако, тоже обнаруживается линейное поведение, но с большим отскоком точек от линии аппроксимации. Примечательно, что нелинейное поведение параметра b отмечено относительно катионного состава (размера катиона) при компиляции многих структурных уточнений (Zhitova et al., 2023).

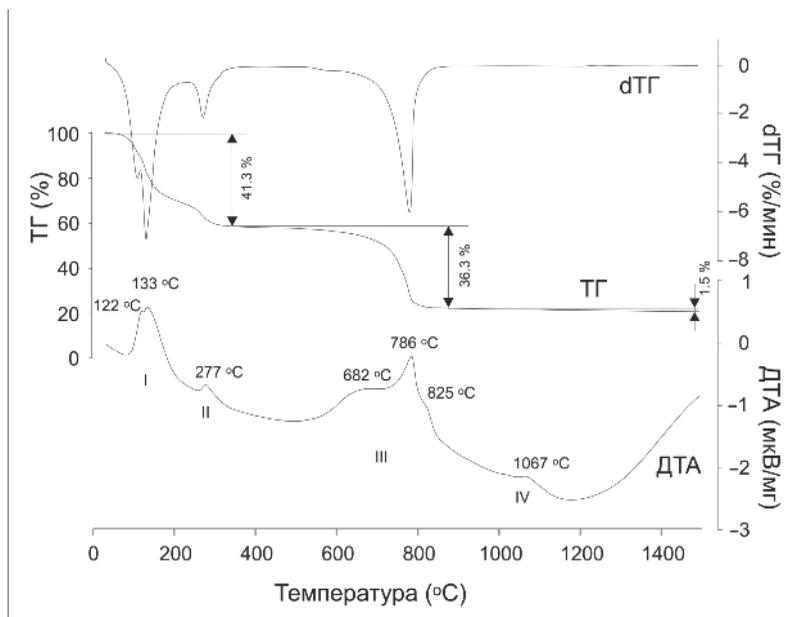


Рис. 5. Данные синхронного термического анализа галотрихита. Площадь пика кривой ДТА (в мкВс/мг): (I) 248.6; (II) 44.9; (III) 1342; (IV) 46.8.

Fig. 5. Synchronous thermal analysis data for halotrichite. Peak area of the DTA curve (in $\mu\text{Vs}/\text{mg}$): (I) 248.6; (II) 44.9; (III) 1342; (IV) 46.8.

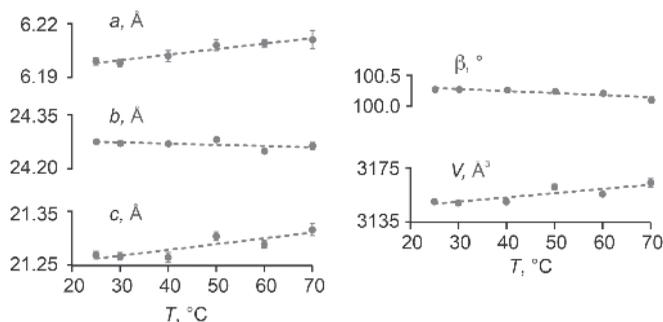


Рис. 6. Графики зависимостей параметров элементарной ячейки (пэя) от температуры. Уравнения аппроксимации: $a = 6.1899(18) + 0.320(40) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.93$); $b = 24.287(14) - 0.43(31) \cdot T \cdot 10^{-3}$; $c = 21.239(14) + 1.01(32) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.74$); $\beta = 100.346(3) - 2.2(6) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.68$); $V = 3140.6(4.7) + 289(104) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.73$), где R^2 – коэффициент детерминации, T – температура.

Fig. 6. Plots of dependencies of the unit-cell parameters on temperature. Approximation equations: $a = 6.1899(18) + 0.320(40) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.93$); $b = 24.287(14) - 0.43(31) \cdot T \cdot 10^{-3}$; $c = 21.239(14) + 1.01(32) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.74$); $\beta = 100.346(3) - 2.2(6) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.68$); $V = 3140.6(4.7) + 289(104) \cdot T \cdot 10^{-3}$ ($R^2 = 0.73$), where R^2 – coefficient of determination, T – temperature.

Таблица 2. Коэффициенты тензора термического расширения галотрихита ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $\times 10^{-5}$ в интервале температур 30–70 $^{\circ}\text{C}$

Table 2. Thermal expansion coefficients for halotrichite ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $\times 10^{-5}$ in the temperature range 30–70 $^{\circ}\text{C}$

a_{11}	a_{22}	a_{33}	μ_{1a}	μ_{3c}	α_{β}	α_{ν}
7(3)	-2(1)	3(1)	47.3	37.0	-2(1)	9(3)

Примечание. μ_{1a} – угол между a_{11} и осью a , μ_{3c} – между a_{33} и осью c ($^{\circ}$).

Для галотрихита характерно сильное объемное расширение (α_{ν}) $\sim 9(3) \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (табл. 2).

Кристаллическая структура галотрихита при нагревании расширяется анизотропно. При этом наибольшее термическое расширение наблюдается вдоль оси a , в то время как параллельно оси b кристаллическая структура галотрихита испытывает слабое сжатие (рис. 6, 7). Кроме того, наблюдается небольшое сокращение угла β .

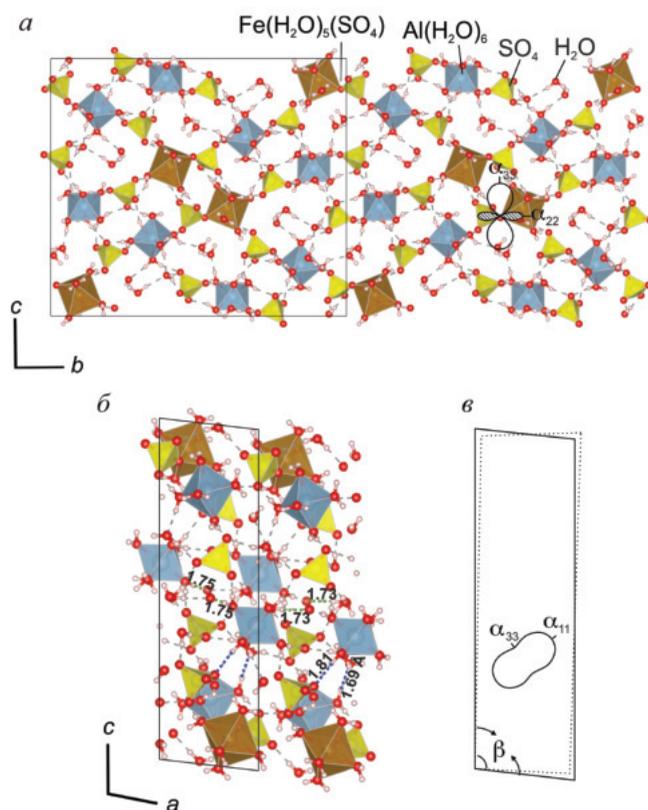


Рис. 7. Корреляция кристаллической структуры галотрихита и фигуры КТР в плоскости cb (а), кристаллическая структура и водородные связи в плоскости ac (б), уменьшение (сжатие) угла моноклинности β при нагревании и фигура КТР в плоскости ac (в).

Fig. 7. Correlation of the crystal structure of halotrichite and the TEC figure in the cb plane (a), crystal structure and hydrogen bonds in the ac plane (b), decrease (compression) of the β angle upon heating, and the TEC figure in the ac plane (c).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовые преобразования. Галотрихит устойчив до температуры 70 °С (рис. 2), что, с одной стороны, говорит о невозможности образования его при более высоких температурах, например, непосредственно вокруг парогазовых струй с температурой 100 °С или в условиях высокотемпературных фумарол. С другой стороны, галотрихит можно рассматривать как геотермометр. В интервале температур 80–320 °С по данным порошковой терморентгенографии *in situ* фиксируется рентгеноаморфная фаза, а дальнейшее нагревание приводит к образованию смеси изоструктурных безводных сульфатов Al и Fe³⁺: миллозевичита и микасаита, которые описаны в основном в псевдофумаролах угольных пожаров (Košek et al., 2018). Рефлексы миллозевичита наблюдаются уже при 340 °С, а слабые рефлексы микасаита идентифицируются начиная с 360 °С. Далее интенсивность рефлексов микасаита возрастает, однако, согласно количественному анализу методом Ритвельда, его содержание в смеси не превышает 40% от общей массы, что связано с превалированием Al над Fe в исходной фазе – галотрихите (рис. 4). Интересно, что в работах по термической дегидратации кокимбита AlFe₃(SO₄)₆(H₂O)₁₂·6H₂O, ремерита Fe²⁺Fe³⁺₂(SO₄)₄·14H₂O и копиапита Fe²⁺Fe³⁺₄(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O (Abdulina, Siidra, 2020) из рентгеноаморфной фазы также кристаллизовался микасаит Fe³⁺₂(SO₄)₃, однако при более низкой температуре – при 275 °С, что, вероятно, обусловлено различной скоростью нагрева, количеством вещества и прочими параметрами, влияющими на кинетику и скорость реакции. В то же время, по результатам работы (Vuzatu et al., 2016), феррикопиаптит при нагревании до 90 °С (исследование *ex situ*) дает смесь микасаита и Fe(OH)SO₄, а кокимбит (при температуре 50 °С) преобразуется в чистый микасаит, который при температуре 140 °С превращается в рентгеноаморфную фазу. Таким образом, микасаит можно отметить в качестве наиболее устойчивой формы безводного сульфата железа.

Галотрихит – высоководный минерал, при этом недавнее структурное исследование показало, что для него нехарактерна вариативность в содержании молекул H₂O (Zhitova et al., 2023). Данное исследование подтверждает отсутствие безводных или частично гидратированных аналогов галотрихита (по элементному составу и стехиометрии) (рис. 2, 3, 4), поскольку для него обнаруживается разложение с образованием безводных сульфатов Fe и Al. Отдельно отметим, что образование частично или полностью дегидратированных аналогов минералов характерно для многих “водных” минералов (в том числе из низкотемпературных фумарол и с термальных полей): чермгита (NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O с переходом в годовиковит (NH₄)Al(SO₄)₂ (Житова и др., 2019); алуногена Al₂(SO₄)₃·17H₂O с переходом в частично дегидратированную модификацию и, возможно, мета-алуноген (Kahlenberg et al., 2017); новограбленовита (NH₄)MgCl₃·6H₂O с переходом в двухводную модификацию (Zolotarev et al., 2019). Температура разложения галотрихита – около 70 °С, и такой же верхний предел стабильности был определен для чермгита (Житова и др., 2019), который тоже распространен на термальных полях. Несмотря на то, что на термальных полях присутствуют горячие участки, большая часть поверхности, на которой образуются сульфаты, по температуре близка к окружающей среде. Образование галотрихита происходит путем медленного выпаривания (или высыхания) металл-насыщенного раствора. Гидратированные сульфаты предлагалось использовать в качестве климатологических маркеров (Riaza and Muller, 2010). Наше исследование показывает, что это может быть справедливо не для всех минералов, поскольку, например, галотрихит не показывает вариативности по содержанию H₂O и, в целом, не отличается структурной и химической гибкостью (Zhitova et al., 2023; Шевелева и др., 2023). Таким образом, не все гидратированные сульфаты могут быть информативны в климатологическом аспекте, что связано с разной структурной ролью воды. Помимо этого, для

оценки климатических изменений могут быть использованы обстановки, где происходит техногенное кислотное выщелачивание, но не могут быть использованы поствулканические обстановки, где прогрев осуществляется от глубинного источника. Это важно понимать для обсуждения климатических (палеоклиматических) условий Марса и других объектов Солнечной системы, где могут быть распространены сульфаты железа (Burns, 1987; King, McSween, 2005; McCollom et al., 2013).

Анизотропия теплового расширения галотрихита. Термическое поведение кристаллической структуры галотрихита резко анизотропно (рис. 7) и неэквивалентно плавному увеличению параметров элементарной ячейки минералов группы галотрихита с увеличением размера катионного радиуса видообразующего катиона, как это наблюдалось, например, в изоморфном ряду пиккерингит $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ – апджонит $MnAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ (Marszałek et al., 2020). Для галотрихита характерно существенное термическое расширение в очень узком температурном диапазоне. Кристаллическая структура галотрихита состоит из изолированных комплексов, связанных посредством водородных связей. Логично предположить, что структурные деформации будут определяться слабыми водородными связями, поскольку сильные внутрислоидрические связи Fe–O, Al–O и S–O не смогут объяснить такое значительное объемное расширение (особенно в интервале до 70 °C). Рассмотрение кристаллической структуры (рис. 7, б) показывает, что в направлении максимального термического расширения расположены связи H–O порядка 1.81 Å и связи H··Ow порядка 1.69 Å, однако молекула воды (то есть Ow) может переориентироваться или улетучиться под действием температуры. В направлении среднего растяжения расположены связи H··O порядка 1.73–1.75 Å, но их больше, по всей видимости, это один из определяющих критериев анизотропии термического расширения в данной структуре.

Примечательно, что направление прочных связей S–O–Fe внутри комплекса $[Fe(SO_4)(H_2O)_5]^0$ соответствует направлению термического сжатия галотрихита (рис. 7, а). При этом в плоскости *ac* (в плоскости моноклинности) максимальное тепловое расширение наблюдается в направлении диагонали между осями *a* и *c* (биссектрисы тупого угла), что связано со сдвиговыми деформациями решетки галотрихита в результате сжатия угла β при нагревании (рис. 7, в). Такие сдвиговые деформации ранее были описаны для ряда низкосимметричных – триклинных и моноклинных – кристаллов (Филатов, 1990; Filatov, 2008), например, для $LiVO_3$ и ZrO_2 (Бубнова, Филатов, 2013) и для минералов ряда буры (Кржижановская и др., 1999).

Таким образом, анизотропия термического поведения кристаллической структуры галотрихита определяется, с одной стороны, сдвиговыми деформациями решетки в результате изменения угла моноклинности, а с другой, расположением в трехмерной структуре слабых водородных связей H··O ~ 1.81 Å, ~ 1.69 Å и ~ 1.74 Å и прочных связей S–O–Fe внутри комплексов $[Fe(SO_4)(H_2O)_5]^0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено высокотемпературное поведение и преобразование галотрихита, показана его устойчивость до ~70 °C с последующим образованием безводных сульфатов Al, Fe при температуре свыше 340 °C и оксидов Al, Fe при температуре свыше 620 °C. В поствулканических обстановках диапазон температур может быть существенно шире, но поскольку галотрихит стабилен в весьма узком и низкотемпературном интервале, то его образование может быть рассмотрено как определенный температурный критерий для земных и марсианских обстановок. Высокотемпературное поведение галотрихита не показывает возможности образования частично или полностью дегидратированных форм [при сохранении стехиометрии, то есть $FeAl_2(SO_4)_4 \times nH_2O$], чем отличается от других гидратированных сульфатов: алуногена, чермгита. Это показывает, что возможность использования степени гидрати-

рованности ассоциирующих друг с другом сульфатов железа и алюминия в качестве маркеров климатологических условий (высказанная ранее) справедлива не для всех минералов, поскольку не все из них вариабельны в этом отношении. При нагревании галотрихит испытывает значительное термическое расширение, обусловленное водородными связями, играющими определяющую роль в кристаллической структуре галотрихита. Кроме того, водородные связи влияют и на анизотропию теплового расширения галотрихита, что является закономерной особенностью в случае большинства гидратированных сульфатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены в рамках гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-451.2022.1.5. Терморентгенография выполнена в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», который финансируется в рамках темы АААА-А19-119091190094. Синхронный термический анализ выполнен на базе лаборатории минералогии ИВиС ДВО РАН на оборудовании, закупленном в рамках программы «Наука». Авторы благодарят И.В. Пекова и анонимного рецензента за ценные комментарии, исправления и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. СПб: С.-Петербург. гос. ун-т, **2013**. 143 с.

Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности – ThetaToTensor (ТТТ) // *Физика и химия стекла*. **2013**. Т. 39. № 3. С. 505–509.

Действующие вулканы Камчатки. В 2 т. Т. 2 / Ред. Федотова С.А. и Масуренкова Ю.П. М.: Наука, **1991**. 415 с.

Житова Е.С., Сергеева А.В., Нурдаев А.А., Кржижановская М.Г., Чубаров В.М. Чермит термальных полей Южной Камчатки: высокотемпературное преобразование и особенности ИК-спектра // *ЗРМО*. **2019**. Т. 148. № 1. С. 100–116.

Кржижановская М.Г., Сеннова Н.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термические преобразования минералов ряда бора – тинкаконит – кернит // *ЗВМО*. **1999**. Т. 128. № 1. С. 115–122.

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, **1990**. 288 с.

Шевелева Р.М., Назарова М.А., Нурдаев А.А., Жегунов П.С., Житова Е.С. Распространенность и химический состав галотрихита на геотермальных полях Камчатки // *Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле*. **2023**. Т. 58. № 2. С. 5–16. doi:10.31431/1816-5524-2023-2-58-5-16.

High Temperature Transformations and Thermal Expansion of Halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

© 2023 R. M. Sheveleva^{a, b, *}, E. S. Zhitova^a, M. G. Krzhizhanovskaya^b, A. N. Kupchenko^a, A. A. Nuzhdaev^a

^a*Institute of Volcanology and Seismology RAS
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

*e-mail: rezeda_marsovna@inbox.ru

Halotrichite is a widespread mineral in post-volcanic environments and oxidation zones of ore deposits. Halotrichite is stable at temperature up to 70 °C; further heating leads to the formation of an X-ray amorphous phase I. There are reflections of millosevichite (prevailing) and mikasaite appearing in the range of temperatures 340–660 °C. Millosevichite and mikasaite are decomposing at temperatures > 660 °C with the formation of an X-ray amorphous phase II. According to data of the synchronous thermal analysis, the transition from halotrichite

into anhydrous sulfates is accompanied by the loss of H₂O molecules, which makes about 42.9 wt %, the transition to the X-ray amorphous phase II is caused by the loss of SO₃, which is ca. 37.4 wt %, associated with two endothermal effects. The thermal expansion of halotrichite is sharply anisotropic, the maximum expansion is determined by the shear deformations of the lattice in its monoclinic plane along the bisectrix of the obtuse angle β , and the minimum one – in the direction of strong S–O–Fe bonds inside [Fe(SO₄)(H₂O)₃]⁰ complexes. The significant volumetric expansion of halotrichite ($9(3) \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) occurs due to the determining role of hydrogen bonds in composition of the crystal structure.

Keywords: halotrichite, thermal expansion, thermal transformation, mikasaite, millosevichite, Bolshoi Semyachik volcanic massif

REFERENCES

- Abdulina V.R., Siidra O.I. Crystal chemistry and high-temperature X-ray diffraction of hydrated iron sulfate minerals. In: *Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4): Book of Abstracts IV Conference and School for Young Scientists*. Saint Petersburg, **2020**. P. 80.
- Active volcanoes of Kamchatka. Vol. 2 Eds. Fedotova S.A. and Masurenkova Yu.P. Moscow: Nauka, **1991**. 415 p.
- Bibring J.-P., Arvidson R.E., Gendrin A., Gondet B., Langevin Y., Le Mouelic S., Mangold N., Morris R.V., Mustard J.F., Poulet F., Quantin C., and Sotin C. Coupled ferric oxides and sulfates on the Martian surface. *Science*. **2007**. Vol. 317. P. 1206–1210.
- Bibring J.-P., Langevin Y., Mustard J.F., Poulet F., Arvidson R., Gendrin A., Gondet B., Mangold N., Pinet P., and Forget F. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science*. **2006**. Vol. 312. P. 400–404.
- Bruker-AXS. TopasV4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe, Germany, **2009**.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermal radiography of polycrystals. Part II. Determination of quantitative characteristics of the thermal expansion tensor: tutorial. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2013**. 143 p.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT). *Glass Physics and Chemistry*. **2013**. Vol. 39. P. 347–350.
- Burns R.G. Ferric sulfates on Mars. *J. Geophys. Res.* **1987**. Vol. 92(B4). P. E570–E574.
- Buzatu A., Dill H.G., Buzgar N., Damian G., Maftai A.E., Apopei A.I. Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) – Acid mine drainage and climatological approach. *Science of The Total Environment*. **2016**. Vol. 542. P. 629–641. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.139.
- Christidis P.C., Rentzeperis P.J. The crystal structure of rhombohedral Fe₂(SO₄)₃. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. **1976**. Vol. 144. P. 341–352.
- Eremin O.V., Epova E.S., Yurgenson G.A., Smirnova O.K. Prognosis of geocological consequences of development of deposits of the Bom-Gorkhon tungsten deposit (Transbaikalia). *Chemistry for Sustainable Development*. **2014**. Vol. 22. N 2. P. 123–129.
- Filatov S.K. Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case. *Phys. Stat. Solidi*. **2008**. Vol. 245 (b). N 11. P. 2490–2496.
- Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry. Theory, methods and research results. Leningrad: Nedra, **1990**. 288 p.
- Frost R.L., Wain D., Martens W.N., Locke A.C., Martinez-Frias J., Rull F. Thermal decomposition and X-ray diffraction of sulphate efflorescent minerals from El Jaroso Ravine, Sierra Almagrera, Spain. *Thermochim. Acta*. **2007**. Vol. 460. N 1–2. P. 9–14.
- Frost R., Palmer S., Kristóf J., Horváth E. Dynamic and controlled rate thermal analysis of halotrichite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**. Vol. 99. N 2. P. 501–507.
- Gongalsky B., Krivolutskaya N. The Cu-Ag-Fe Udokan deposit. In: *World-class mineral deposits of Northeastern Transbaikalia*, Siberia, Russia. Springer, **2019**. P. 37–85.
- Kahlenberg V., Braun D.E., Krüger H., Schmidmair D., Orlova M. Temperature- and moisture-dependent studies on alunogen and the crystal structure of meta-alunogen determined from laboratory powder diffraction data. *Phys. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 95–107.
- Kato E., Daimon K. Crystal structure of anhydrous aluminum sulfate. *Yogyo Kyokaishi*, **1979**. Vol. 87. P. 590–595.
- King P.L., McSween Jr H.Y. Effects of H₂O, pH, and oxidation state on the stability of Fe minerals on Mars. *J. Geophys. Res. Planets*. **2005**. 110(E12).

- Košek F., Culka A., Jehlička J. Raman spectroscopic study of six synthetic anhydrous sulfates relevant to the mineralogy of fumaroles. *J. Raman Spectroscopy*. **2018**. Vol. 49. N. 7. P. 1205–1216.
- Kruszewski Ł. Supergene minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland. *Int. J. Coal Geology*. **2013**. Vol. 105. P. 91–109.
- Krzhizhanovskaya M.G., Sennova N.A., Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermal transformations of minerals of the series borax–tinkalconite–kernite. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1999**. N 1. P. 115–122 (in Russian).
- Lovas G.A. Structural study of halotrichite from Recks (Mátra Mts., N-Hungary). *Acta Geologica Hungarica*. **1986**. Vol. 29. P. 389–398.
- Marszałek M., Gaweł A., Włodek A. Pickeringite from the Stone Town nature reserve in Ciężkowice (the Outer Carpathians, Poland). *Minerals*. **2020**. Vol. 10. P. 187.
- McCullom T.M., Robbins M., Moskowitz B., Berquó T.S., Jöns N., Hynek B.M. Experimental study of acid-sulfate alteration of basalt and implications for sulfate deposits on Mars. *J. Geophys. Res. Planets*. **2013**. Vol. 118. P. 577–614.
- Riaza A., Müller A. Hyperspectral remote sensing monitoring of pyrite mine wastes: a record of climate variability (Pyrite Belt, Spain). *Environ Earth Sci*. **2010**. Vol. 61. P. 575–594.
- Rodríguez A., van Bergen M.J. Superficial alteration mineralogy in active volcanic systems: An example of Poás volcano, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res*. **2017**. Vol. 346. P. 54–80.
- Sheveleva R.M., Nazarova M.A., Nuzhdaev A.A., Zhegunov P.S., Zhitova E.S. Distribution and chemical composition of halotrichite in geothermal fields of Kamchatka. *Bull. of Kamchatka Reg. Assoc. «Educ.-Sci. Center»*. *Earth Sci*. **2023**. Vol. 58. N 2. P. 5–16 (in Russian).
- Ulloa A., Gázquez F., Sanz-Arranz A., Medina J., Rull F., Calaforra J.M., Alvarado E.G., Martínez M., Avaró G., De Moor J.M., and De Waele J. Extremely high diversity of sulfate minerals in caves of the Irazú Volcano (Costa Rica) related to crater lake and fumarolic activity. *Int. J. Speleology*. **2018**. Vol. 47. P. 229–246.
- Zhitova E.S., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A., Krzhizhanovskaya M.G., Chubarov V.M. Tschermigite from thermal fields of Southern Kamchatka: high-temperature transformation and peculiarities of IR–spectrum. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. N 1. P. 100–116 (in Russian).
- Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A. The crystal structure of magnesian halotrichite, $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$: hydrogen bonding, geometrical parameters and structural complexity. *J. Geosci*. **2023**. Vol. 68. P. 163–178.
- Zolotarev Jr A.A., Zhitova E.S., Krzhizhanovskaya M.G., Rassomakhin M.A., Shilovskikh V.V., Krivovichev S.V. Crystal chemistry and high-temperature behaviour of ammonium phases $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{3+}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from the burned dumps of the Chelyabinsk coal basin. *Minerals*. **2019**. Vol. 9(8). P. 486.