

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТА



Шорец О.Ю.^{1,2}, Шаблинский А.П.^{2,@}, Филатов С.К.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г.
Санкт-Петербург, Россия.

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН,
Санкт-Петербург, Россия

@shablinskii.andrey@mail.ru

В последние годы идет активное исследование минералов вулканических эгсгаляций среди которых особое место занимают сульфаты, что стимулировало рост интереса к синтезу их минералоподобных аналогов.

Образец сульфата $\text{Na}_4(\text{Ca,Cu})(\text{SO}_4)_3$ был получен методом твердофазного синтеза при 600 °C / 60 часов. Исходными реагентами являлись Na_2SO_4 (осч), CaSO_4 (осч), CuSO_4 (хч). По данным рентгенофазового анализа образец содержал небольшую примесь CuO порядка 2%. Самый сильный пик примеси не превышал 7 % от самого сильного пика $\text{Na}_4(\text{Ca,Cu})(\text{SO}_4)_3$.

Впервые фаза $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ была получена и исследована в работах [2] и [3]. По их данным сульфат кристаллизуется в гексагональной сингонии, с параметрами элементарной ячейки: $a = 15.737(3)$, $c = 22.388(4)$ Å, $V = 4801$ Å³, $Z = 18$. Кристаллическая структура данного соединения была решена и уточнена совсем недавно на природном аналоге [4]: тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}$, $a = 15.7223$ (2), $c = 22.0160$ (5) Å, $V = 4713.1$ (2) Å³, $Z = 18$.

Термическое поведение $\text{Na}_4(\text{Ca,Cu})(\text{SO}_4)_3$ изучалось *in situ* на порошковом дифрактометре Rigaku «Ultima IV» (излучение $\text{CoK}\alpha$, $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, диапазон температуры 30–500 °C, шаг 20 °C). Обработку эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили в программе RTT [1].

На протяжении всего температурного интервала исследования 30–500 °C, параметры и объем увеличиваются с ростом температуры. Для полученной фазы параметры ячейки a , c и объем ячейки V в

функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. В работы для исследуемого образца были получены главные значения тензора теплового расширения. В докладе приводится трактовка анизотропии термического расширения и ее сопоставление с кристаллической структурой.

Рентгенографические эксперименты осуществлялись в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». *Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-35-90094).*

[1] Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях, 2018, Физика и химия стекла. Т. 44. С. 33–40.

[2] Сперанская Е.И., Барская И.Б. Рентгенографическое и термическое исследование сплавов системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$, 1961, Журнал неорганической химии. Т.6. В.6. С. 715-717.

[3] Erdoes E., Altorfer H. Crystal data for sodium calcium sulphate $[\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3]$, 1978, J.Appl. Cryst. V.11. P. 159-160.

[4] Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E. Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. Dobrovolskyte, $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia, 2021, Mineralogical Magazine. DOI: 10.1180/mgm.2021.9