

## ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БЛЁДИТА (АСТРАХАНИТА)

© 2020 г. Л. П. Огородова<sup>a, \*</sup>, Л. В. Мельчакова<sup>a</sup>, Ю. Д. Гриценко<sup>a, b</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>a</sup>,  
Д. А. Косова<sup>c</sup>, Д. А. Ксенофонтов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет,  
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

<sup>c</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 18.07.2019 г.

Принята к публикации 18.07.2019 г.

Исследован природный водный сульфат натрия и магния—блётит (астраханит)  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  из отложений соленого озера Бай-Шагыр (Россия). На основании термического, рентгенографического, ИК- и КР-спектроскопического исследований изучена стадийность процесса разложения блётита при нагревании. На микрокалориметре Тиана-Кальве методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования блётита из элементов  $\Delta_f H_{el}^0$  (298.15 K) =  $-3845 \pm 13$  кДж/моль. Оценены значения стандартных энтропии и энергии Гиббса образования блётита.

**Ключевые слова:** термический анализ, порошковая дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, термохимия, энтальпия образования, блётит

**DOI:** 10.31857/S0016752520070080

### ВВЕДЕНИЕ

Блётит (астраханит) — природный водный сульфат натрия и магния состава  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Минерал был открыт в первой половине 19 века в соляных отложениях в районе г. Зальцбург (Австрия). В России он впервые был обнаружен в астраханских соленых озерах хлорид-сульфатного типа и залива Кара-Богаз-Гол, что и определило его название — “астраханит”. Название “блётит” (в честь немецкого химика К. Блёде) принято Международной Минералогической Ассоциацией в 1982 году.

Блётит является типичным минералом эвапоритов и пещерных отложений, где он образует довольно крупные скопления. Он выделяется из рассолов и соляных озер или при диагенезе осадков; встречается также в выцветших солей в пустынях и как вторичный минерал в соляных месторождениях морского генезиса. Его скопления установлены в соляных озерах в устье р. Волга, в эвапоритовых осадочных породах района Большого Соленого озера в штате Юта и Содового озера в штате Калифорния (США), в Чили, Китае и т.д. Кроме того, минерал совместно с другими

сульфатами натрия, магния и калия образуется в виде возгонов фумарол и корок на поверхности лав в зонах активного вулканизма, таких как остров Вулкано в Италии, вулканы Мутновский и Толбачик на Камчатке (Россия) и др. (Pekov et al., 2012). Блётит вместе с другими сульфатами был установлен в составе сульфатных и сульфатно-силикатных расплавных включений в хромдиопсиде щелочно-ультраосновного массива Инагли, Якутия (Наумов и др., 2008).

В значительных количествах блётит в составе других сульфатных солей накапливается как естественный побочный продукт переработки неметаллических полезных ископаемых, например, на севере Чили (Ushak et al., 2014; Gutierrez et al., 2016; Gutierrez et al., 2017). Кроме того сульфаты калия, натрия, магния входят наряду с углеводородами и полимерами в состав солевых растворов, обеспечивающих гидроразрыв несущих пластов при добыче нефти и газа сланцевых месторождений, и которые в качестве возвратных растворов возвращаются на поверхность, ухудшая экологическую обстановку региона (Bhattacharia et al., 2015a, 2015b).

Изучение фазовых равновесий в многокомпонентной солевой системе  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^- - (\text{SO}_4)^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ , включающей водные сульфатные соли натрия, калия и магния, является актуальной задачей утилизации токсичных отходов, изучения процессов образования природных эвапоритовых отложений (Wollman, Voigt, 2010), а также интерпретации данных о минеральном солевом составе Марса, где были обнаружены компоненты исследуемой солевой системы (Peterson, Wang, 2006; Chipera, Vaniman, 2007). Для построения термодинамической модели, описывающей равновесия в этой системе, требуются надежные термодинамические данные, наличие которых в настоящее время ограничено, в том числе и для кристаллических водных сульфатов натрия, калия и магния.

Имеющиеся публикации по физико-химическому изучению блёдита посвящены определению структуры и уточнению параметров элементарной ячейки этого минерала (Руманова, Малицкая, 1959; Wyckoff, 1963; Hawthorne, 1985; Vizcaïno, Garcia-Gonzalez, 1999; Stoilova, Wildner, 2004; Comodi et al., 2014, 2017) и исследованию методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (Stoilova, Wildner, 2004; Lane, 2007; Jentsch et al., 2011; Lindström et al., 2016; Cabestrero et al., 2018). Изучение процесса дегидратации блёдита было выполнено на природном образце в работе (Balić-Žunić et al., 2016) и на синтетическом его аналоге в (Ushak et al., 2014; Gutierrez et al., 2017), однако результаты, представленные авторами, не согласуются между собой. Литературные данные по термодинамическим свойствам блёдита ограничиваются оценочными величинами энтальпии и энергии Гиббса образования (Harvie et al., 1984; Bhattacharia et al., 2015b).

В настоящей работе проведено термическое и термохимическое изучение природного водного сульфата натрия и магния – блёдита.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучен образец блёдита из отложений солёного озера Бай-Шагыр (Астраханская губерния, Россия) из фондов Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (№ 20355), поступивший в фонды в 1907 г.

*Рентгенографическое изучение* проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ( $\lambda = 1.790300 \text{ \AA}$ ). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детек-

тора, угол захвата которого составлял  $5^\circ$  по углу  $2\theta$  с шириной канала  $0.02^\circ$ .

*Химический анализ* выполнен на электронно-зондовом микроанализаторе “Camebax-microbeam” (Франция) с энергодисперсионным Si(Li)-детектором и системой анализа INCA Energy Oxford (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 30 нА).

*ИК-спектроскопическое исследование* проведено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$  с точностью определения частот  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Образцы были приготовлены в виде суспензии в вазелиновом масле, съёмка проводилась на воздухе при комнатной температуре в режиме пропускания.

*КР-спектроскопическое изучение* выполнено на Рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность луча – около 16 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло  $6 \text{ см}^{-1}$ , диаметр фокального пятна – около 5 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры получены для неориентированных образцов в интервале от 100 до  $4000 \text{ см}^{-1}$  с экспозицией 1 с и усреднением по 50–100 экспозициям.

*Термическое поведение* минерала от комнатной температуры до  $T = 670 \text{ К}$  изучено на термовесах “NETZSCH TG 209 F1” (Германия) и дифференциальном сканирующем калориметре “NETZSCH DSC 204 F1” (Германия) в потоке азота ( $40 \text{ мл мин}^{-1}$ ) со скоростью нагревания  $10 \text{ К мин}^{-1}$ . Термогравиметрическое исследование выполнено на образце массой  $22.77 (\pm 2 \times 10^{-5}) \text{ мг}$ . Термовесы были откалиброваны по температуре плавления стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn 99.999% чистоты). Калибровку дифференциального сканирующего калориметра проводили согласно рекомендациям стандартов ASTM E967 и ASTM E2253. Измерения проводили в стандартных алюминиевых контейнерах с проколотой крышкой; масса образца составляла 5.63 мг.

*Термохимическое определение* энтальпии образования блёдита проведено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “SETARAM” (Франция) методом растворения в расплаве состава  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ . Эксперименты осуществляли следующим образом: образцы массой  $3.5\text{--}5.5 (\pm 2 \times 10^{-3}) \text{ мг}$  сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель, находящийся в калориметре при  $T = 973 \text{ К}$ , при этом измеряемый тепловой эффект состоял из приращения энтальпии минерала и энтальпии его растворения  $\Delta H = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$  (Киселева и Огородова, 1983). При проведении 6–8 экспериментов в порции расплава массой 30–35 г соотношение растворенное вещество–растворитель могло быть отнесено

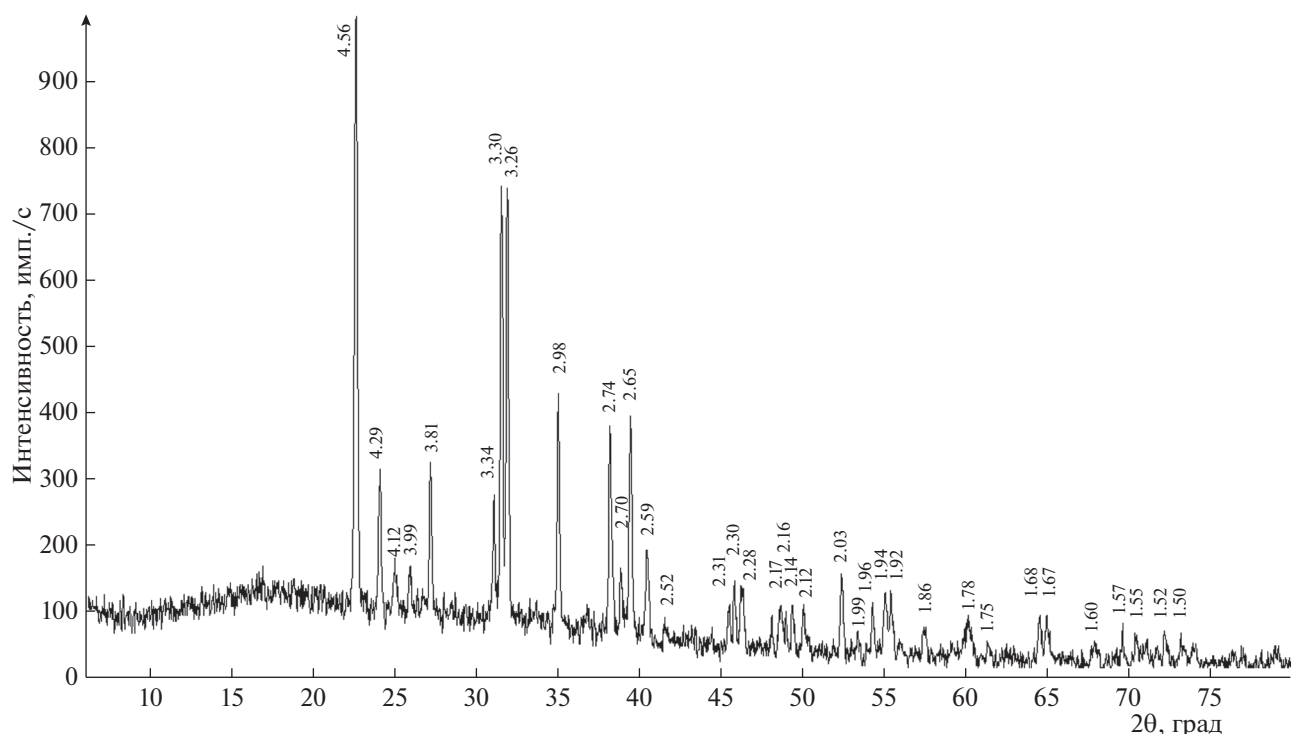


Рис. 1. Рентгенограмма блёдита. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах.

к бесконечно разбавленному раствору с близкой к нулю энтальпией смешения. Микрокалориметр калибровали по приращению энтальпии эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные для которой заимствовали из (Robie, Hemingway, 1995).

Электронно-зондовый микроанализатор “Самбах-микроbeam” установлен в Минералогическом музее имени А.Е. Ферсмана РАН; порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectr R532” и микрокалориметр Тиана-Кальве “Сетарам” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; термовесы “NETZSCH TG 209 F1” и дифференциальный сканирующий калориметр “NETZSCH DSC 204 F1” – на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеристика образца*

Образец представляет собой мелко-среднезернистый плотный агрегат бесцветных прозрачных кристаллов блёдита без видимых механических и газовой-жидких включений.

*Рентгендифракционный спектр* изученного минерала (рис. 1) согласуется с данными ICDD

(2013) № 88-1789 для блёдита и № 71-0307 для синтетического аналога.

По данным *микронзондового анализа* изученный минерал имеет следующий состав (мас. %): MgO 12.22; FeO 0.04; Na<sub>2</sub>O 17.82; SO<sub>3</sub> 48.47. Содержание воды было получено по данным термогравиметрического анализа и составило 21.5%. Химическая формула, рассчитанная на 4 заряда, Na<sub>1.96</sub>Mg<sub>1.04</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2.02</sub> · 4.04H<sub>2</sub>O близка к теоретической Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, на которую были проведены расчеты полученных в работе термодинамических констант.

*Спектр инфракрасного поглощения блёдита* (рис. 2а) согласуется со спектром природного образца из Калифорнии, США (спектр № S244 (Chukanov, 2014)).

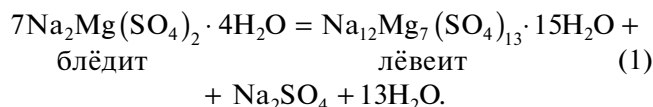
*Спектр комбинационного рассеяния* изученного минерала (рис. 3а) согласуется со спектрами блёдита, приведенными в базе данных RRUFF (RRUFF project) образец R050317 и в работах (Jentsch et al., 2011; Lindström et al., 2016; Cabestrero et al., 2018).

### *Термическое изучение*

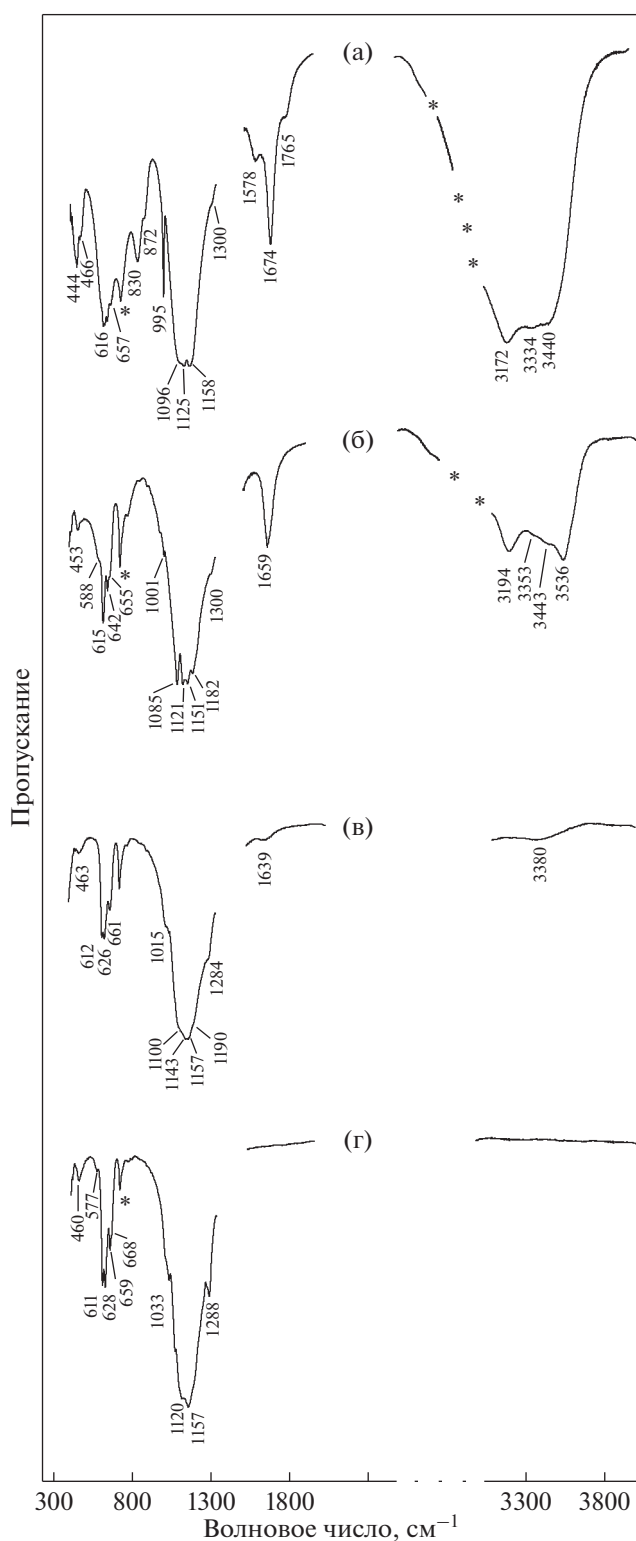
Результаты *термогравиметрического анализа* представлены на рис. 4. Кривые ТГ и ДТГ демонстрируют ступенчатую дегидратацию блёдита, который начинает терять массу с существенной

скоростью при  $T = 390$  К и заканчивает при  $T = 580$  К. В интервале температур 390–460 К потеря массы составила 10.8% (~2 молекулы воды), удаление оставшейся воды (еще 2-х молекул) произошло в интервале 460–580 К (10.7%). На кривой дифференциального термического анализа (ДСК) (рис. 5) зафиксированы соответствующие эндотермические эффекты, сопровождающие процесс дегидратации: первый – с двумя максимумами при  $T = 420$  и  $450$  К, второй – с максимумом при  $T = 540$  К и плечом при  $T = 520$  К, третий – с максимумом при  $T = 570$  К и экзотермический эффект в интервале 590–625 К с максимумом при  $T = 610$  К.

Для интерпретации результатов термического анализа были проведены ИК- и КР-спектроскопические и рентгенографические исследования продуктов поэтапного обезвоживания блёдита. На ИК-спектре (рис. 2б) образца, нагретого до  $T = 460$  К (точка А на рис. 5), зафиксировано удаление части воды и образование лёвеита, для идентификации которого были использованы данные для образца лёвеита № S379 из (Chukanov, Chervonnyi, 2016). Спектр комбинационного рассеяния (рис. 3б) продукта нагревания при этой температуре также соответствует лёвеиту (Jentzsch et al., 2011). Полученные нами результаты согласуются с данными работы (Balić-Zunić et al., 2016), в которой замещение блёдита лёвеитом подтверждено данными рентгенофазового анализа. На основании приведенных результатов реакция дегидратации на этом этапе может быть написана в следующем виде:



В связи с малым содержанием сульфата натрия в продукте термического разложения блёдита (~6 мас. %) спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, соответствующие этому веществу на данном этапе нагревания, не могут быть выделены, поскольку перекрываются спектрами лёвеита. Обнаруженный на кривой ДСК эндотермический эффект при  $T = 520$  К (рис. 5), вероятно, связан с обратимым полиморфным превращением орторомбического сульфата натрия в гексагональный согласно справочным данным (Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 1982; Robie, Hemingway, 1995). ИК-спектр (рис. 2в) образца, нагретого до  $T = 560$  К (точка Б на рис. 5), зафиксировал начало образования новой фазы и незначительное количество остаточной воды. ИК-спектр (рис. 2г) прокаленного при  $T = 650$  К образца, т.е. после экзотермического эффекта (точка В на рис. 5), показал наличие хорошо окристаллизованной безводной сульфатной фазы. Рентгендифракционный спектр



**Рис. 2.** Спектры ИК-поглощения блёдита (а) и продуктов его нагревания до  $T = 460$  К (б),  $T = 560$  К (в) и  $T = 650$  К (г).

(рис. б) этой фазы позволил диагностировать продукт разложения блёдита как соединение состава  $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  в соответствии с (Balić-Zunić et al.,

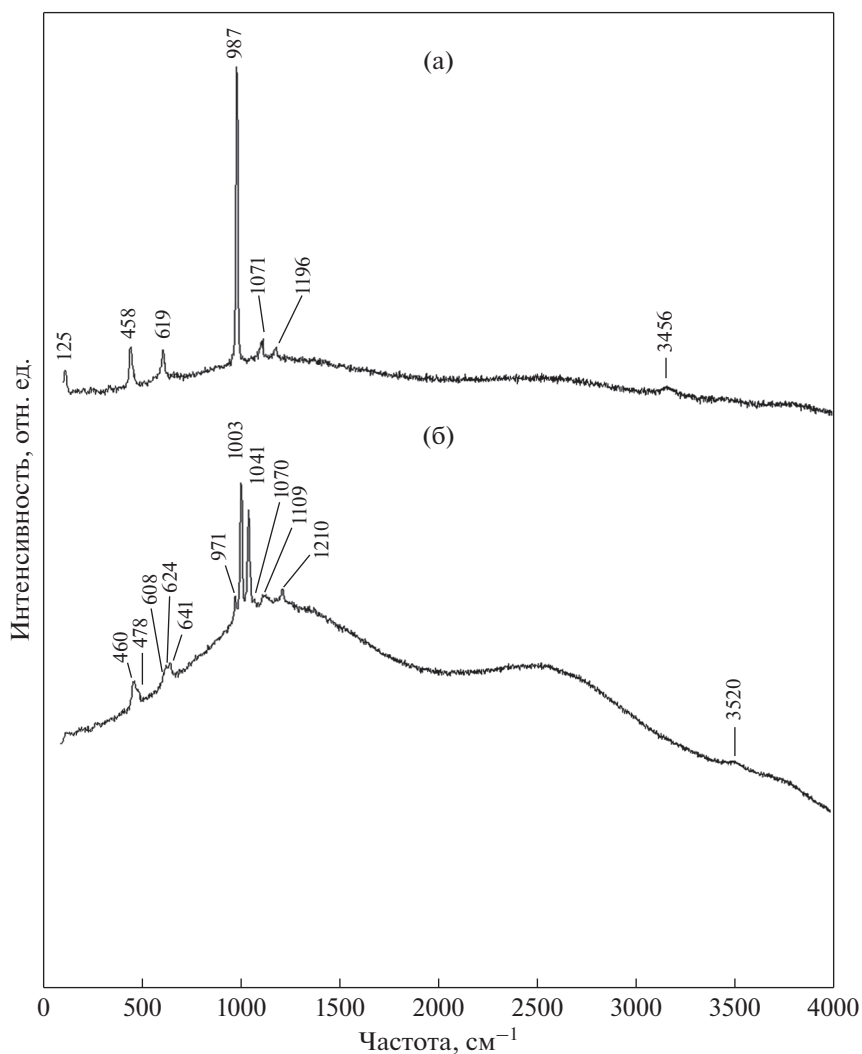


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния блёдита (а) и продукта его нагревания до  $T = 460$  К (б).

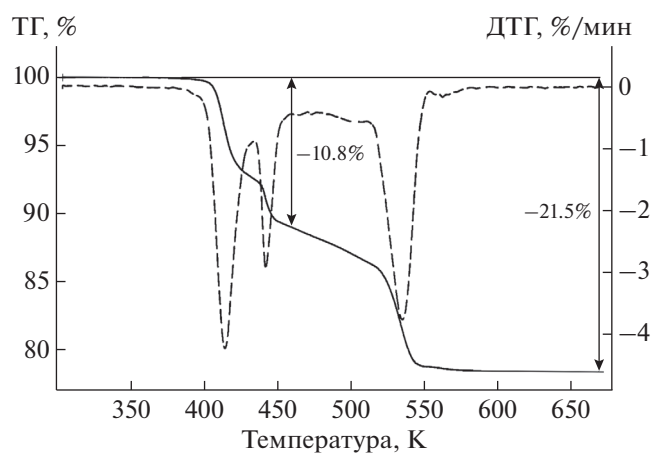


Рис. 4. ТГ (сплошная линия) и ДТГ (штриховая линия) кривые нагревания блёдита.

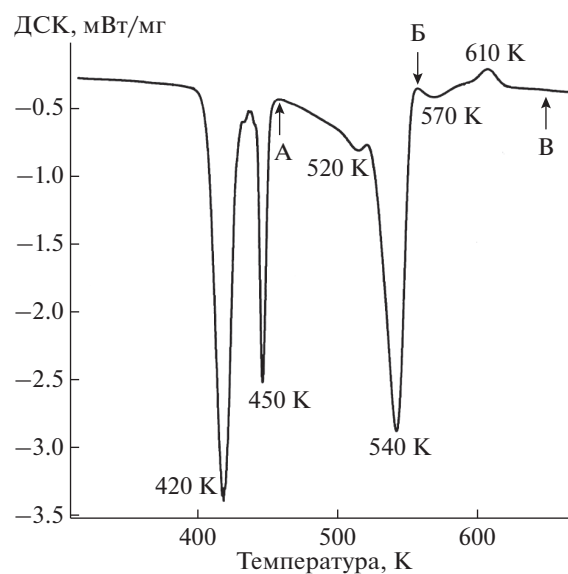


Рис. 5. ДСК кривая блёдита, А – 460 К, Б – 560 К, В – 650 К.

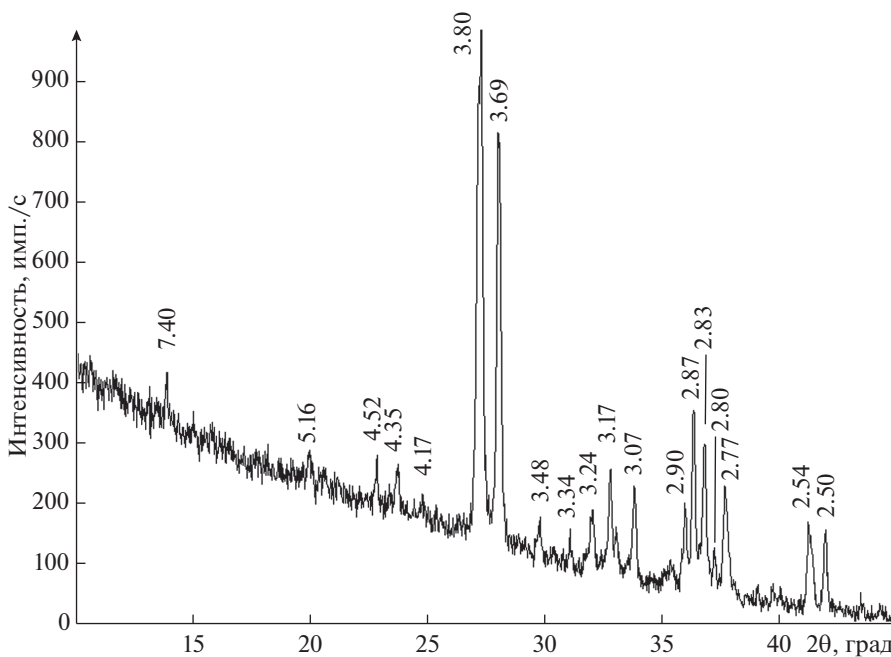
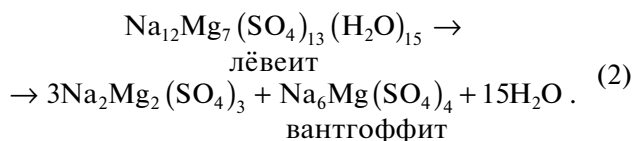


Рис. 6. Рентгенограмма продукта разложения блёдита  $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ . Межплоскостные расстояния даны в ангстремах.

2016). Реакция дегидратации и термического разложения на этом этапе может быть записана следующим образом:



Вантгоффит, зарегистрированный в (Balić-Zunić et al., 2016) на рентгенограмме продукта

разложения, нами не был обнаружен ни на порошкограмме (рис. 6) и ни в спектре ИК-поглощения (рис. 2г), по-видимому, из-за недостаточного для кристаллизации вантгоффита времени в ходе термического анализа. Как отмечается авторами работы (Balić-Zunić et al., 2016), для однозначного определения этого минерала методом порошковой рентгеновской дифракции ими было проведено дополнительное прокаливание образца в печи.

Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпий образования блёдита и леонита (кДж/моль)

Компонент	$\Delta H^a$	$-\Delta_f H_{el}^0(928.15 \text{ K})^b$
$\text{Na}_2\text{O}(\text{к.})$	$-111.8 \pm 0.8^b$	$414.8 \pm 0.3$
$\text{K}_2\text{O}(\text{к.})$	$-193.7 \pm 1.1^b$	$363.2 \pm 2.1$
$\text{MgO}(\text{периклаз})$	$36.38 \pm 0.59^r$	$601.6 \pm 0.3$
$\text{CaO}(\text{к.})$	$-21.78 \pm 0.29^d$	$635.1 \pm 0.9$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд})$	$107.38 \pm 0.59^e$	$1675.7 \pm 1.3$
$\text{CaSO}_4(\text{ангидрит})$	$131.3 \pm 1.6^*$	$1434.4 \pm 4.2$
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{гиббсит})$	$172.6 \pm 1.9^3$	$1293.1 \pm 1.2$

Примечания. <sup>a</sup> $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ .

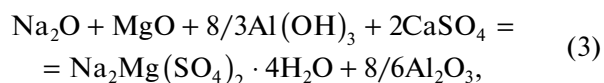
<sup>b</sup> Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995). <sup>c</sup> По данным (Kiseleva et al., 2001). <sup>r-ж</sup> Рассчитано с использованием справочных данных по  $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$  (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению  $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$ : <sup>r</sup> (Navrotsky, Coons, 1976), <sup>d</sup> (Киселева и др., 1979), <sup>e</sup> (Ogorodova et al., 2003), <sup>\*</sup> (Котельников и др., 2000).

<sup>3</sup> По данным (Огородова и др., 2011).

### Термохимическое изучение

Энтальпия образования блёдита. Среднее значение из 7 измерений на микрокалориметре суммарного теплового эффекта  $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$  составляет для блёдита  $1684.3 \pm 17.3 \text{ Дж/г} = 563.4 \pm 5.8 \text{ кДж/моль}$  ( $M = 334.48 \text{ г/моль}$ ); погрешности рассчитывались с вероятностью 95%.

С использованием полученных данных по растворению было рассчитано значение стандартной энтальпии образования из элементов изученного водного сульфата натрия и магния на основании реакции (3), уравнений (4) и (5).



$$\begin{aligned} & \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ K}) = \\ & = \sum \nu_i \Delta H_{\text{ком}p_i} - \Delta H_{\text{минерала}}, \quad (4) \end{aligned}$$

**Таблица 2.** Термодинамические свойства блёдита и леонита, полученные в настоящей работе

Состав минерала	$-\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 К), кДж/моль	$S^0$ (298.15 К), Дж/(К моль)	$-\Delta_f G_{el}^0$ (298.15 К), кДж/моль
$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ блётит	$3845 \pm 13$	412.7	$3385 \pm 13$
$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ леонит	$3929 \pm 13$	426.8	$3466 \pm 13$

$$\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ К})_{\text{минерала}} = \Delta_{\text{р-ции}(1)} H^0(298.15 \text{ К}) + \sum v_i \Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ К})_{\text{компи}}, \quad (5)$$

где  $\Delta H = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$  – калориметрические данные для блёдита, а также оксидов, сульфата кальция и гидроксида алюминия (табл. 1);  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ К})$  – стандартные энтальпии образования этих веществ, также приведенные в табл. 1. Рассчитанная величина энтальпии образования блёдита из элементов представлена в табл. 2.

**Энергия Гиббса образования блёдита.** Для расчета значения энергии Гиббса образования из элементов необходима отсутствующая в литературе величина его стандартной энтропии. Оценку проводили по методу Латимера с учетом усредненных значений энтропий, приходящихся на катионы и анионы в твердых веществах, и энтропийного вклада гидратной воды (Наумов и др., 1971). С использованием оцененной величины  $S^0(298.15 \text{ К})$  и определенной в настоящей работе энтальпии образования было рассчитано значение  $\Delta_f G_{el}^0(298.15 \text{ К})$  блёдита (табл. 2).

**Термодинамические свойства леонита.** Наряду с блёдитом характерным минералом солевых морских отложений на Земле является также и леонит. Среди двойных сульфатных солей с катионами К, Na и Mg эти соединения считаются важными представителями сульфатных минералов в составе других планет с высоким содержанием серы (Balić-Zunic et al., 2016). Леонит является калиевым гомологом блёдита, близкие кристаллические структуры которых имеют схожее кластерное строение: кластеры  $[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  образуют слои, связанные щелочными катионами (Hawthorne, 1985; Hawthorne et al., 2000).

Используя полученные данные по растворению изученного блёдита, мы рассчитали энтальпию образования из элементов леонита  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , калориметрическое изучение которого затруднено из-за практической невозможности отбора мономинеральной фракции этого минерала для исследования. Экспериментальные данные по растворению блёдита были пересчитаны на молекулярную массу леонита ( $M = 366.70 \text{ г/моль}$ ). Расчет значения  $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ К})$

проводили по реакции, аналогичной (3). Оценку стандартной энтропии также проводили по методу Латимера. Основываясь на полученных величинах энтальпии образования и энтропии, мы рассчитали значение стандартной энергии Гиббса образования леонита из элементов (табл. 2).

Полученные в настоящей работе значения энтальпий и энергий Гиббса образования блёдита и леонита могут быть использованы при построении термодинамической модели образования водных сульфатов как в земных условиях, так и в условиях других планет.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № мк 18-29-12128).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Киселева И.А., Огородова Л.П. (1983) Об использовании высокотемпературной калориметрии растворения для определения энтальпий образования гидроксилсодержащих минералов (на примере талька и тремолита). *Геохимия* (12), 1745-1755.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ . *Геохимия* (12), 1811-1825.
- Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин–барит. *Геохимия* (12), 1286-1293.
- Kotel'nikov A.R., Kabalov Yu.K., Zezyulya T.N., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. (2000) Experimental study of celestine–barite solid solution. *Geochem. Intern.* **38**(12), 1181-1187.
- Наумов В.Б., Каменецкий В.С., Томас Р.Р., Кононова Н.Н., Рыженко Б.Н. (2008). Включения силикатных и сульфатных расплавов в хромдиопсиде Инаглинского месторождения (Якутия, Россия). *Геохимия* (6), 603-614.
- Naumov V.B., Kamenetsky V.S., Tomas R.R., Kononkova N.N., Ryzhenko B.N. (2008) Inclusions of silicate and sulphate melts in the chrome-diopside of the Inaglinskoye deposit (Yakutia, Russia). *Geochem. Intern.* **46**(6), 554-564.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат, 239 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпий образования пиррофилита. *ЖФХ* (9), 1609-1611. Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Mel'chakova L.V., Vigasina M.F., Spiridonov E.M. (2011)



- Calorimetric determination of the enthalpy of formation for pyrophyllite. *Russ. J. Phys. Chem.* **A85**(9), 1492-1494.
- Руманова Н.М., Малицкая Г.И. (1959) Уточнение структуры астраханита методом фазовых взвешенных проекций. *Кристаллография* **4**(4), 523-525.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ (1982) Т. IV, кн. 2, М.: Наука, 559 с.
- Balić-Žunić T., Birkedal R., Katerinopoulou A., Comodi P. (2016) Dehydration of blödite,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , and leonite,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . *Eur. J. Mineral.* **28**, 33-42.
- Bhattacharia S.K., Hossain N., Chen C.-C. (2015a) Thermodynamic modeling of aqueous  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$  quaternary system with electrolyte NRTL model. *Fluid Phase Equilib.* **403**, 1-9.
- Bhattacharia S.K., Tanveer S., Hossain N., Chen C.-C. (2015b) Thermodynamic modeling of aqueous  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$  quaternary system. *Fluid Phase Equilib.* **404**, 141-149.
- Cabestrero Ó., del Buey P., Sanz-Montero M.E. (2018) Bi-sedimentary and geochemical constraints on the precipitation of mineral crusts in shallow sulphate lakes. *Sedimentary Geol.* **366**, 32-46.
- Chipera S.J., Vaniman D.T. (2007) Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 241-250.
- Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht-Heidelberg-New York-London, 1703 p.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer Cham, Heidelberg-New York-Dordrecht-London, 1109 p.
- Comodi P., Nazzareni S., Balić-Žunić T., Zuccini A., Hanfland M. (2014) The high-pressure behavior of bloedite: A synchrotron single X-ray diffraction study. *Am. Mineral.* **99**, 511-518.
- Comodi P., Stagno V., Zucchini A., Fei Y., Prakapenka V. (2017) The compression behavior of blödite at low and high temperature up to ~10 GPa: Implications for the stability of hydrous sulfates on icy planetary bodies. *Icarus* **285**, 137-144.
- Gutierrez A., Miró L., Gil A., Rodríguez-Aseguinolaza J., Barreneche C., Calvet N., Py X., Fernández A.I., Grageda M., Ushak S., Cabeza L.F. (2016) Advances in the valorization of waste and by-product materials as thermal energy storage (TES) materials. *Renew. Sust. Energy Rev.* **59**, 763-783.
- Gutierrez A., Ushak S., Mamani V., Vargas P., Barreneche C., Cabeza L.F., Grageda M. (2017) Characterization of wastes based on inorganic double salt hydrates as potential thermal energy storage materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **170**, 149-159.
- Harvie C.E., Møller N., Weare J.H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural water: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 723-751.
- Hawthorne F.C. (1985) Refinement of the crystal structure of bloedite: structural similarities in the  $[\text{VI}M(\text{IV}T\Phi_4)_2\Phi_n]$  finite-cluster minerals. *Can. Mineral.* **23**, 669-674.
- Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C. (2000) The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals in "Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance" (Alpers C.N., Jambor J.L., Nordstrom D.K., eds.) *Rev. Mineral. Geochem.*, **40**, 608 p.
- ICDD (2013) The International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com>.
- Jentsch P.V., Kampe B., Rösch P., Popp J. (2011) Raman spectroscopic study of crystallization from solutions containing  $\text{MgSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : Raman spectra of double salts. *J. Phys. Chem. A* **115**(22), 5540-5546.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448-455.
- Lane M.D. (2007) Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. *Am. Mineral.* **92**, 1-18.
- Lindström N., Talreja T., Linnow K., Stahlbuhk A., Steiger M. (2016) Crystallization behavior of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$  salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior. *Appl. Geochem.* **69**, 50-70.
- Navrotsky A., Coons W.J. (1976) Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1281-1295.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* **403**, 251-256.
- Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Kabalov Y.K., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Pushcharovsky D.Y. (2012) Krashennikovite,  $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Am. Mineral.* **97**, 1788-1795.
- Peterson R.C., Wang R. (2006) Crystal Molds on Mars: Melting of a possible new mineral species to create Martian chaotic terrain. *Geology*: **34**: 957-960.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures*. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **2131**, 461 p.
- RRUFF project. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals, <http://www.ruff.info/>
- Stoilova D., Wildner M. (2004) Blödite-type compounds  $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Me = Mg, Co, Ni, Zn): crystal structures and hydrogen bonding systems. *J. Mol. Struct.* **706**, 57-63.
- Ushak S., Gutierrez A., Flores E., Galleguillos H., Grageda M. (2014) Development of thermal energy Storage materials from waste-process salts. *Energy Procedia* **57**, 627-632.
- Vizcayno C., Garcia-Gonzalez M.T. (1999)  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , the Mg end-member of the bloedite-type of mineral. *Acta Crystallogr. C* **55**, 8-11.
- Wollmann G., Voigt W. (2010) Solid-liquid phase equilibria in the system  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at 318 K. *Fluid Phase Equilib.* **291**, 151-153.
- Wyckoff R.W.G. (1963) *Crystal structures* (2<sup>nd</sup> edition). New York, Interscience, V. 3, 731 p.