

## **Спектры отражения аналогов приповерхностных минералов термальных полей – аммонийных и кислых сульфатов**

*А.В. Сергеева, Д.В. Мельников, М.А. Назарова*

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006; e-mail: [anastavalers@gmail.com](mailto:anastavalers@gmail.com)*

В работе исследуются спектры отражения в ближней ИК области ряда солей, в том числе тех, минеральные аналоги которых встречаются на термальных полях Камчатки. Записаны спектры сабеита, ромбоклаза, масканьита, гидросульфата аммония, летовицита, леконтита, коктаита. Все аммонийные минералы имеют полосу около 1550-1580 нм ( $6450-6330 \text{ см}^{-1}$ ). Кислые сульфаты имеют гидросульфатную полосу около 2050 нм.

### **Введение**

В настоящее время развивается применение дистанционной спектроскопии при минералогическом картировании. В основном регистрируются спектры отражения в ближней ИК и видимой области. В ближней ИК области расположены обертоны и составные частоты легких фрагментов структуры кристаллов, например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и им подобные. В существующих библиотеках спектров отражения представлены многие минералы, но редкие минералы, встречающиеся в специфических обстановках термальных полей и фумарол, пока представлены слабо.

Для термальных полей Камчатки характерна аммонийная минерализация, а также кристаллизация кислых солей. Встречаются кислые сульфаты, типа ромбоклаза и летовицита, а также ряд аммонийных минералов. Поэтому целью настоящей работы было исследование спектров отражения синтетических аналогов минералов – солей аммония и кислых сульфатов.

### **Материалы и методы**

Список исследованных синтетических аналогов минералов приведен в Таблице. Минералы были получены путем кристаллизации из растворов, содержащих смеси солей при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , сабеит был получен при нагревании железоаммиачных квасцов, а ромбоклаз – путем обработки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  раствором серной кислоты. Полученные смеси были проанализированы методами рентгеновской дифрактометрии, ИК спектроскопии; были записаны спектры отражения. Рентгенограммы были записаны с помощью рентгеновского дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu), в диапазоне  $6-60 \text{ }^\circ 2\theta$ , с шагом  $0.1 \text{ }^\circ 2\theta$ , с выдержкой в точке 1 с. ИК спектры записаны с помощью инфракрасного спектрофотометра IRAffinity-1 (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ , число сканов 100. Спектры отражения записаны с помощью спектрорадиометра FieldSpec4, в диапазоне 350-2500 нм ( $0.4-2.5 \text{ мкм}$ , или  $25000-4000 \text{ см}^{-1}$ ).

### **Результаты и обсуждение**

Чистые соли получились в случае гидросульфата аммония, ромбоклаза и масканьита. Сабеит содержит примесь карлсонита,  $(\text{NH}_4)_5\text{Fe}^{3+}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , который образуется при плавлении железоаммонийных квасцов. Сабеит с примесью карлсонита, по данным рентгеновской дифрактометрии, был плохо закристаллизован. Коктаит содержит ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ) и масканьит ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), по всей видимости, коктаит начал разлагаться по схеме:  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

На спектрах отражения (рисунок) для солей аммония наблюдается сильное поглощение в области 1500-1600 нм, остальные полосы аммония менее интенсивны и расположены около 1100 и 1300 нм. Остальные полосы водных сульфатов в

рассматриваемой области принадлежат обертонам  $H_2O$ ,  $[H_3O^+(H_2O)]$  и  $[HO-SO_3]$  (таблица).

Таблица. Состав синтетических солевых смесей

Название минерального аналога	Формула	Полосы на спектре отражения, нм
Ромбоклаз	$(H_5O_2)Fe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1114, 1262, 1337, 2014
Сабейт (+ карлсонит)	$(NH_4)Fe^{3+}(SO_4)_2$	823, <b>1106</b> , <b>1334</b> , <b>1552</b> , 1925, 2043, 2131
Летовицит (+ масканьит)	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	<b>1109</b> , 1264, <b>1330</b> , <b>1573</b> , 2028, 2146
Масканьит	$(NH_4)_2(SO_4)$	<b>1064</b> , <b>1300</b> , <b>1568</b>
Коктаит (+ ангидрит, масканьит)	$(NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	<b>1109</b> , 1261, <b>1331</b> , 1387, <b>1574</b> , 1649, 2021, 2144
Гидросульфат аммония	$NH_4HSO_4$	<b>1109</b> , 1263, <b>1333</b> , <b>1561</b> , 2046, 2134

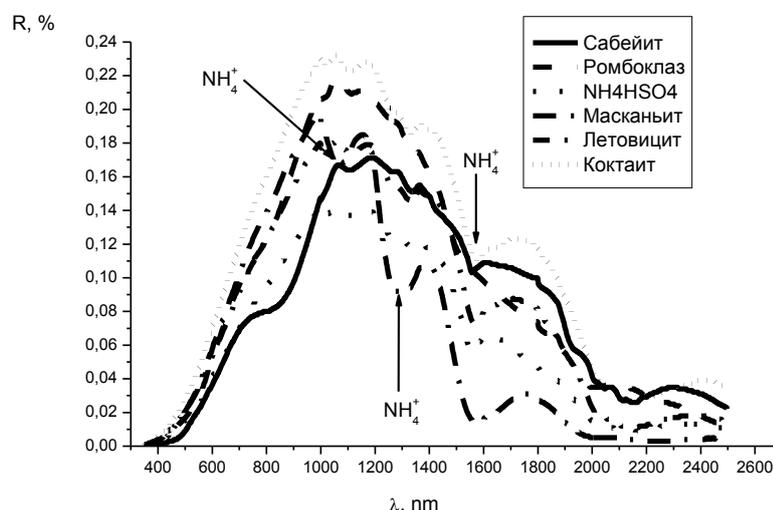


Рисунок. Зависимость доли отраженного излучения ( $R$ ) от длины волны.

В структуре ромбоклаза есть гидратированный катион гидроксония  $OH_3^+ \cdots OH_2$ , с расстоянием  $d(OH_3^+ \cdots OH_2) \sim 1.34 \text{ \AA}$ , в то время как расстояние  $d(O_3SO \cdots H)$  от атома водорода гидроксония до атома кислорода серы порядка  $1.75 \text{ \AA}$ . Возможно, широкая полоса поглощения на спектре отражения ромбоклаза, расположенная около  $2014 \text{ нм}$ , относится к колебанию  $2\nu(S-OH)$ , обертону валентного колебания  $OH$ -группы, координированной к сульфатной сере.

В структуре летовицита присутствует фрагмент  $H-O-SO_3$ , расстояние  $d(H-O) \sim 1.3 \text{ \AA}$ , и обертон от валентного колебания  $S-OH$  должен наблюдаться. У гидросульфата аммония расстояние  $d(H-OS)$  в пределах  $0.7-0.75 \text{ \AA}$  еще меньше, чем в структуре летовицита, поэтому ожидается появление обертона от валентного колебания  $OH$ -группы, координированной к сульфатной сере  $2\nu(S-OH)$ . По-видимому, полосы на спектрах отражения от обертона валентного колебания  $2\nu(S-OH)$  расположены около  $2028 \text{ нм}$  (летовицит) и  $2046 \text{ нм}$  ( $NH_4HSO_4$ ). Эти значения соответствуют положению  $\nu(S-OH)$  около  $2000-2500 \text{ см}^{-1}$  на ИК спектре, поэтому его обертон  $2\nu$  должен располагаться около  $2000 \text{ нм}$ .

У сабейта с примесью карлсонита наблюдаются минимумы на спектре отражения в областях, характерных для аммония, но помимо этого обнаруживается ряд слабых полос в области гидросульфатного поглощения ( $2000-2100 \text{ нм}$ ). Возможно, это

поглощение дает примесь карлсонита, так как в карлсоните расстояние  $d(\text{O}_3\text{SO}-\text{HOH}) \sim 2.05 \text{ \AA}$ .

У коктаита, содержащего примесь масканьита и ангидрита, полосы аммония несколько маскируются масканьитом и расположены около 1109, 1331 и 1574 нм. Остальные полосы происходят от обертонов воды, координированной в решетке. Слабое поглощение при 2021 нм может свидетельствовать о незначительном переходе протона, вероятно, из воды, к сульфат-иону, и образовании гидросульфата.

Полоса около 1260 нм ( $\sim 7900 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдающаяся на всех спектрах кристаллогидратов, принадлежит обертонам  $2\nu_1+\nu_2$ ,  $2\nu_3+\nu_2$  валентных колебаний воды. Полоса около 2150 нм ( $\sim 4650 \text{ см}^{-1}$ ) отвечает, скорее всего, обертону валентного колебания  $3\nu_2$  [1-3].

### **Заключение**

Были исследованы спектры отражения аммонийных и кислых сульфатов, распространенных в обстановках фумарольной деятельности и на термальных полях. Соли были получены синтетическим путем. На спектрах отражения обнаруживаются полосы поглощения, характерные для аммония: 1500-1600, около 1100 и 1300 нм, причем точное положение этих полос для каждой соли индивидуально, что дает возможность идентифицировать аммонийные минералы с применением переносных спектрометров высокого разрешения. Для кислых солей обнаруживается поглощение от обертона валентного колебания гидросульфата  $2\nu(\text{S}-\text{OH})$  в пределах 2000-2100 нм. Это дает возможность идентифицировать кислые сульфаты, часто встречающиеся в обстановках фумарольной активности. Молекулы воды, координированные в решетке, дают полосы обертонов валентных колебаний. Так как для каждого минерала характерна своя спектральная картина, то минералы и их смеси можно первично классифицировать уже при проведении полевых работ с помощью переносного спектрометра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-35-70008.

### **Список литературы**

1. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях (По инфракрасным спектрам поглощения). М.: Наука, 1973. 176 с.
2. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
3. *Vettegren V.I., Ponomarev A.V., Arora K. et al.* Using Infrared Spectroscopy to Study the Mineral Composition of Shear Fracture Surfaces in Rocks // *Seismic Instruments*. 2019. V. 55. № 4. P. 427-435.