

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

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, H_2O , NH_4^+ , H_3O^+ 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 Fe_2O_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 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 (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, 1106 , 1334 , 1552 , 1925, 2043, 2131
Летовицит (+ масканьит)	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	1109 , 1264, 1330 , 1573 , 2028, 2146
Масканьит	$(NH_4)_2(SO_4)$	1064 , 1300 , 1568
Коктаит (+ ангидрит, масканьит)	$(NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	1109 , 1261, 1331 , 1387, 1574 , 1649, 2021, 2144
Гидросульфат аммония	NH_4HSO_4	1109 , 1263, 1333 , 1561 , 2046, 2134

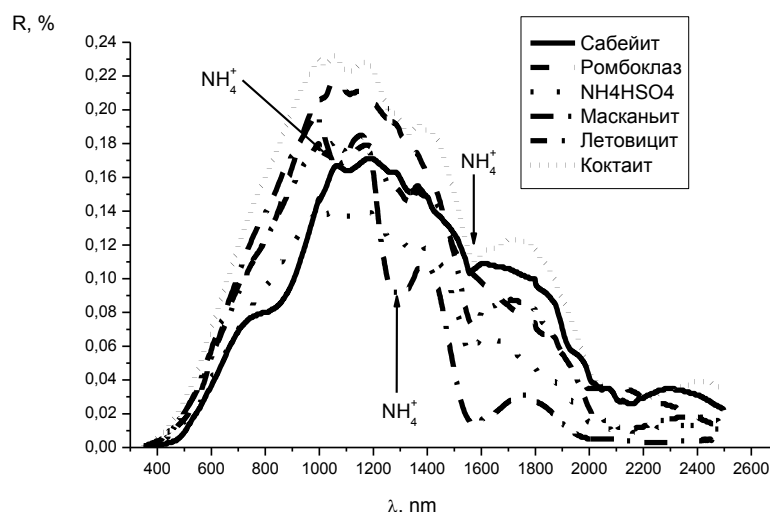


Рисунок. Зависимость доли отраженного излучения (R) от длины волны.

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 \AA . Возможно, широкая полоса поглощения на спектре отражения ромбоклаза, расположенная около 2014 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 нм (летовицит) и 2046 нм (NH_4HSO_4). Эти значения соответствуют положению $\nu(S-OH)$ около $2000-2500 \text{ см}^{-1}$ на ИК спектре, поэтому его обертон 2ν должен располагаться около 2000 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, обертому 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.