

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АЛУНИТА, СФОРМИРОВАННЫХ НА ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЯХ

А. В. Сергеева

УДК 535.34;535.375.5;549.762.1

Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской АН,
683006, Петропавловск-Камчатский, бульв. Пуйпа, 9, Россия; e-mail: valraf2009@yandex.ru

(Поступила 4 октября 2018)

Исследованы ИК спектры минералов группы алунита, сформированных на термальных полях Паужетско-Камбально-Кошелевского района (Южная Камчатка). Интерпретация колебательных спектров проведена с применением корреляционных схем для структуры минералов. При переходе от $[AlO_6]$ к $[FeO_6]$ полосы ν_3 , активные в ИК спектре, смещаются от 600, 630 и 670 cm^{-1} до 500, 530 и 630 cm^{-1} ; полосы ν_1 , активные в спектре КР, смещаются от 530 до 470 cm^{-1} . Полосы, обусловленные колебаниями $[SO_4]$, активны в обоих спектрах, и при переходе от $M^I Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ к $M^I Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ практически не изменяют своего положения.

Ключевые слова: алунит, аммонийорозит, инфракрасный спектр, симметричный анализ колебаний.

Infrared spectra of alunite group minerals formed on the thermal fields of the Pauzhetsko-Kambalno-Koshelevo region (South Kamchatka) were investigated. Interpretation of the vibrational spectra was carried out using the correlation diagrams for the structure of the minerals. In the transition from $[AlO_6]$ to $[FeO_6]$, the ν_3 bands active in the IR spectrum shift from 600, 630 and 670 cm^{-1} to 500, 530, and 630 cm^{-1} ; bands ν_1 , which are active in the Raman spectrum, shift from 530 to 470 cm^{-1} . The bands due to the oscillations $[SO_4]$ are active in both spectra and practically do not change their position at the transition from $M^I Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ to $M^I Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Keywords: alunite, ammonioyarozit, infrared spectra, symmetry analysis of vibrations.

Введение. Минералы группы алунита ($M^I M^{III}_3(SO_4)_2(OH)_6$, пр. гр. $R\bar{3}m$) формируются в областях современного вулканизма, что делает их подходящими объектами для характеристики условий минералообразования на термоаномалиях, в том числе для реконструкции температурного режима и состава растворов, из которых произошла кристаллизация [1—3]. Наиболее распространенными на термоаномалиях минералами являются натроалунит, минамиит, аммонийорозит, алунит, аммонийалунит, ярозит. Аммонийорозит и аммонийалунит образуются при сжигании угольных отвалов [4], ярозит обнаружен на поверхности марсианского грунта [5, 6].

В работах, посвященных минералам группы алунита, исследованы растворимость этих фаз [7, 8], условия гидротермального синтеза их аналогов [9—11]. Ряд твердых растворов имеется для $M^I Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ — $M^I Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $M^I Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ — $M^I Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Это важно для минералогической диагностики, поскольку природные соединения часто представляют собой твердые растворы с замещением в катионной подрешетке. Структуры алунитовых минералов исследованы в [12—17], их колебательные спектры — в [10—12, 18—24].

В [10, 11] проведено отнесение основных полос поглощения в колебательных спектрах алунитовых минералов, рассмотрено влияние замещений на вид спектра. Спектры демонстрируют сложную структуру, с наложением и слиянием полос, отвечающих колебаниям различных структурных фрагментов. Замещение $M^{III} \rightarrow M^I$ приводит к смещению части максимумов, что не учитывается при отнесении полос поглощения в [10—12, 18—24].

INFRARED SPECTRA OF THE ALUNITE GROUP MINERALS FORMED ON THERMAL FIELDS

A. V. Sergeeva (Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 9 Puypa Bulv., Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006, Russia; e-mail: valraf2009@yandex.ru)

Термальные поля, на которых формируются алунит и его аналоги, расположены в Паужетско-Камбально-Кошелевском геотермальном районе (Южная Камчатка) и представляют собой места выхода гидротермальных растворов на дневную поверхность (поверхность рельефа) [25]. Результат контакта минералов горных пород и термальных растворов — образование множества глинистых минералов, сульфидов (чаще всего пирита и марказита), сульфатов (в том числе минералов группы алунита) и др. [26]. В настоящей работе исследуется разнообразие минералов группы алунита, часто образующихся в местах выхода термальных растворов. Минералы этой группы характеризуются широкими вариациями состава и отражают характер поступающих на поверхность производных глубинного флюида, о чем свидетельствует наличие соединений аммония [27, 28].

Цель настоящей работы — детальное изучение структуры колебательных спектров, характеристика разнообразия минералов группы алунита и их ассоциаций, встречающихся на термальных полях Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального района (Южная Камчатка).

Методика эксперимента. Образцы отобраны на активных участках термальных полей во время полевых работ при температуре, варьируемой в пределах 50—100 °С за счет потока теплоносителя сквозь толщу гидротермальных глин.

Дифрактограммы зарегистрированы на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 в диапазоне $2\theta = 6\text{--}70^\circ$ с шагом 0.05° при вращении образца; скорость сканирования 0.5 град/мин, что эквивалентно выдержке в точке 6 с.

ИК спектры в диапазоне $400\text{--}4000$ см^{-1} зарегистрированы на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием IR Affinity, разрешение 4 см^{-1} , число сканов 100 . Образцы для исследования растерли в агатовой ступке с бромидом калия и прессовали в таблетки.

Результаты и их обсуждение. Дифрактограммы образцов, содержащих исследуемые минералы, представлены на рис. 1. Как видно, чаще всего они встречаются в смеси с каолинитом, опалом, α -кварцем, иногда с пиритом, марказитом и рентгеноаморфным гетитом. Из минералов группы алунита наиболее распространены собственно алунит, натроалунит, натроалунит-2R (минамиит), аммониярозит, аммониаалунит, ярозит. Параметры ячейки алунита $a = 6.9839(4)$ Å, $c = 17.1682(12)$ Å, натроалунита $a = 6.9818(4)$ Å, $c = 16.9431(12)$ Å, аммониаалунита $a = 6.9863(4)$ Å, $c = 17.8025(13)$ Å, аммониярозита $a = 7.3061(5)$ Å, $c = 17.5081(12)$ Å. По параметрам ячейки состав природного алунита

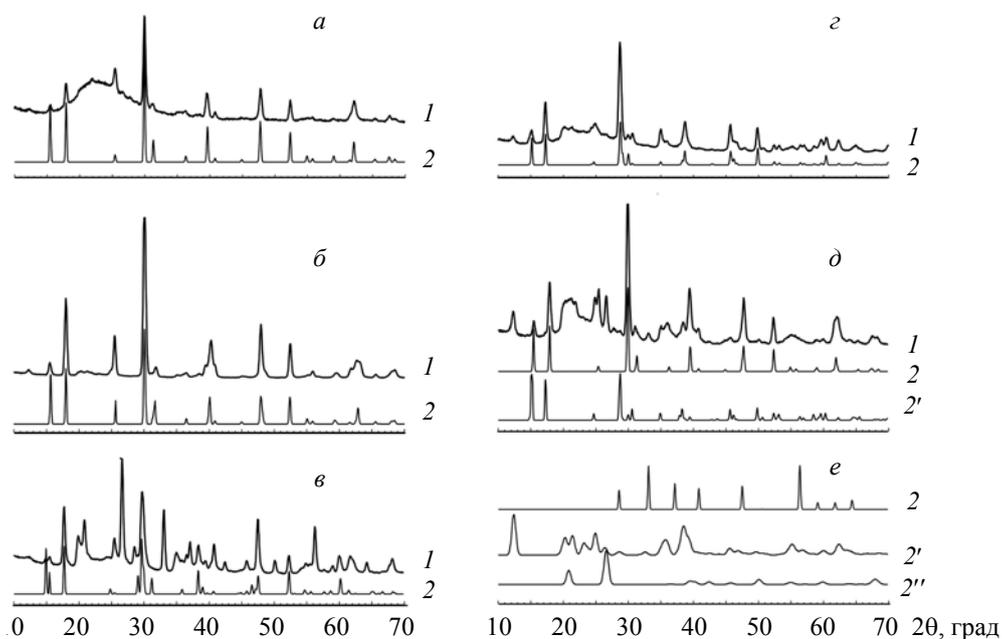


Рис. 1. Дифрактограммы (1 — эксперимент, 2 — расчет) образцов, содержащих минералы группы алунита: а — алунит, б — натроалунит, в — аммониаалунит, г — аммониярозит, д — аммониярозит в ассоциации с алунитом (2, 2' — расчет натроалунита и аммониярозита), е — расчет пирита (2), каолинита (2'), α -кварца (2'')

определяется как $(K_{0,8}Na_{0,2})Al_3(SO_4)_2(OH)_6$, натроалуниита — $(Na_{0,75}K_{0,25})Al_3(SO_4)_2(OH)_6$, аммониалуниита — $[(NH_4)_{0,85}(K,Na)_{0,15}]Al_3(SO_4)_2(OH)_6$, в то время как аммониярозит практически чистый $(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ [15—17].

Колебательные спектры минералов группы алуниита. В структуре $M^I M^{III}_3(SO_4)_2(OH)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, фактор-группа D_{3d}) фрагменты $[SO_4]$ (T_d) и $[M^{III}O_6]$ (O_h) объединены, как показано на рис. 2. Симметрия изолированных групп $[SO_4]$ и $[M^{III}O_6]$ в кристалле понижается из-за взаимодействия с окружением (статическое расщепление) и из-за колебаний решетки с симметрией D_{3d} (динамическое расщепление) [29]. Вид колебательного спектра для ионно-ковалентных кристаллов, к которым можно отнести алуниитовые минералы, в большей степени определяется статическим расщеплением. В кристалле искажение тетраэдров $[SO_4]$ вызвано координацией трех вершин октаэдрами $[M^{III}O_6]$. Искривление октаэдров связано с координацией четырех вершин, лежащих в одной плоскости, атомами Н и объединением $[M^{III}O_6]$ в трехчленные кольца $[(M^{III}O_4)_3O_3]$ (рис. 2, б), которые имеют симметрию правильного треугольника (D_{3h}). Кислороды оставшихся двух вершин, находящиеся в *транс*-положении, являются мостиковыми и связывают атомы алюминия и серы [14, 17].

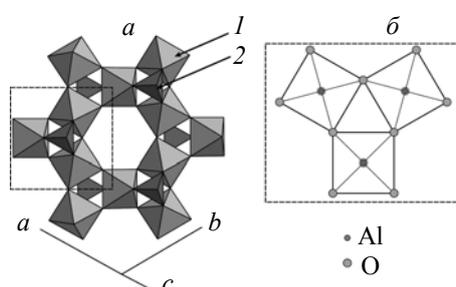


Рис. 2. Структурный фрагмент решетки алуниита (а): 1 — металлокислородные октаэдры $[M^{III}O_6]$, 2 — тетраэдрические ионы $[SO_4]$; изолированный замкнутый фрагмент $[(M^{III}O_4)_3O_3]$, вид вдоль C_3 (б)

При анализе расщеплений внутренних колебаний $[AlO_6]$ и $[SO_4]$ удобнее воспользоваться корреляционными схемами, тогда внутренние колебания преобразуются по неприводимым представлениям $\Gamma(SO_4)_{int} = 3A_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + 3E_u$ и $\Gamma(AlO_6)_{int} = 4A_{1g} + 2A_{2g} + 6E_g + 4A_{1u} + 5A_{2u} + 9E_u$ [29]. Колебания A_{2u} и E_u активны в ИК спектре, колебания A_{1g} и E_g — в спектре КР, колебания A_{2g} и A_{1u} неактивны в обоих спектрах. В табл. 1 приведено статическое расщепление колебательных уровней для изолированных фрагментов $[SO_4]$ и $[AlO_6]$, преобразованное в соответствии с симметрией кристалла. Частоты колебаний изолированных фрагментов $[AlO_6]$, $[SO_4]$, $[NH_4^+]$ взяты из [30, 31].

Особенностью аммонийных аналогов — аммониалуниита и аммониярозита — является наличие тетраэдрического катиона аммония в позиции с несоответствующей (центрально-симметричной) симметрией. Симметрия изолированного катиона аммония $[NH_4^+]$ T_d ; в структуре алуниитовых минералов он находится в позиции $3a$, местная симметрия которой D_{3d} . Симметрия позиции (D_{3d}) не является подгруппой группы симметрии катиона $[NH_4^+]$ (T_d), поэтому наблюдается разупорядочение ориентации аммония относительно C_3 . У изолированного $[NH_4^+]$ четыре нормальных колебания (табл. 1); в ИК спектре активны колебания ν_3 , ν_4 , преобразующиеся по неприводимому представлению T_2 , в спектре КР активны все колебания. Статическое расщепление колебательных уровней аммония можно проанализировать приближенно, воспользовавшись тем, что группы T_d и D_{3d} содержат максимальную неизоморфную подгруппу C_{3v} . Тогда примерную картину расщеплений можно получить, разложив колебательные уровни аммония (T_d) по неприводимым представлениям максимальной неизоморфной подгруппы (C_{3v}) и преобразовав их к симметрии D_{3d} . В структуре алуниитовых минералов произойдет расщепление колебательных уровней, преобразующихся по T_2 , кроме того, у каждого уровня появятся четные (g) и нечетные (u) компоненты (табл. 1). Нечетные компоненты активны в ИК спектре, поэтому должны наблюдаться полосы всех нормальных колебаний $[NH_4^+]$.

В спектрах аммониалуниита и аммониярозита отчетливо наблюдаются две полосы, отвечающие катиону аммония: 1430 см^{-1} (ν_4) и $\sim 3300\text{ см}^{-1}$ (ν_3). Полоса ν_2 имеет слабый максимум $\sim 1640\text{ см}^{-1}$ и накладывается на деформационные колебания воды. Полоса ν_1 в спектре аммониалуниита проявляется в виде слабого широкого плеча $\sim 3065\text{ см}^{-1}$, в спектре аммониярозита не выражена. Следует отметить, что полосы аммония в спектре аммониалуниита в целом более интенсивные, чем в спектре аммониярозита.

Т а б л и ц а 1. Расщепление внутренних колебаний $[\text{AlO}_6]$, $[\text{SO}_4]$, $[\text{NH}_4]$ в структуре алунита и его аммонийных аналогов

Фрагмент $[\text{AlO}_6]$					
Нормальные колебания изолированного фрагмента					
ν_1, A_{1g} КР 525 см^{-1}	ν_2, E_g КР 438 см^{-1}	ν_3, T_{1u} ИК 598 см^{-1}	ν_4, T_{1u} ИК 318 см^{-1}	ν_5, T_{2g} КР 332 см^{-1}	ν_6, T_{2u} — —
Внутренние колебания $[\text{AlO}_6]$ в структуре алунита					
$A_{1g} + E_g$ КР	$A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$ КР	$A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$ ИК	$A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$ ИК	$2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g$ КР	$2A_{1u} + A_{2u} + 3E_u$ ИК
Фрагмент $[\text{SO}_4]$					
Нормальные колебания изолированного фрагмента					
ν_1, A_1 КР 983 см^{-1}	ν_2, E КР 450 см^{-1}	ν_3, T_2 КР, ИК 1105 см^{-1}	ν_4, T_2 КР, ИК 611 см^{-1}		
Внутренние колебания $[\text{SO}_4]$ в структуре алунита					
$A_{1g} + A_{2u}$ КР, ИК	$E_g + E_u$ КР, ИК	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$ КР, ИК	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$ КР, ИК		
Фрагмент $[\text{NH}_4]$					
Нормальные колебания изолированного фрагмента					
ν_1, A_1 КР 3040 см^{-1}	ν_2, E КР 1680 см^{-1}	ν_3, T_2 КР, ИК 3145 см^{-1}	ν_4, T_2 КР, ИК 1400 см^{-1}		
Внутренние колебания $[\text{NH}_4]$ в структуре алунита					
$A_{1g} + A_{2u}$ КР, ИК	$E_g + E_u$ КР, ИК	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$ КР, ИК	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$ КР, ИК		

На рис. 3 показаны ИК спектры каждого из представителей минералов группы алунита, на рис. 4 — спектры КР алунита и ярозита из [32—35]; в табл. 2 приведены выделенные полосы поглощения в ИК спектрах. Основные полосы поглощения расположены в диапазонах 400—700, 1000—1300 и 3350—3550 см^{-1} . Полосы, обусловленные присутствием примесей, при отнесении не учитывались.

В области 400—800 см^{-1} расположены полосы колебаний $\nu_2[\text{SO}_4]$, $\nu_4[\text{SO}_4]$, $\nu_1[\text{AlO}_6]$, $\nu_2[\text{AlO}_6]$, $\nu_3[\text{AlO}_6]$, $\nu_4[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$, $\nu_1[\text{FeO}_6]$, $\nu_3[\text{FeO}_6]$. Колебания сульфата активны в обоих спектрах (табл. 1), колебания металлоокислородных октаэдров активны в ИК спектре (ν_3, ν_4), остальные колебания $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$ (ν_1, ν_2) активны в спектре КР. Колебание $\nu_3[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$ в кристаллах алунитовых минералов преобразуется по неприводимому представлению $A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$, активно в ИК спектре и неактивно в спектрах КР. Для алунита $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ колебание $\nu_3[\text{AlO}_6]$ имеет три четко выраженные полосы, расположенные при 600, 630, 670 см^{-1} . У аммониярозита и ярозита ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) эти полосы смещаются в длинноволновую область: 470, 520 и 630 см^{-1} (рис. 3, спектры 1, 3). Причина в том, что при переходе от $[\text{AlO}_6]$ к $[\text{FeO}_6]$ наблюдается сдвиг частот колебаний $\nu_3[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$ в низкочастотную область¹ [31]. В ИК спектрах алунита в этой области проявляются, помимо $\nu_3[\text{AlO}_6]$, колебания $\gamma(\text{OH})$ (600 см^{-1}) и $\nu_4[\text{SO}_4]$ (~630, 670 см^{-1}). У ярозита и аммониярозита в этой области наблюдается широкая полоса с центром ~600 см^{-1} , относящаяся, по-видимому, к колебанию $\gamma(\text{OH})$ без наложения. Полосы $\nu_4[\text{SO}_4]$ в спектрах ярозита и аммониярозита расположены при 630, 670 см^{-1} без наложения.

Интенсивная полоса с центром ~600 см^{-1} для алунита относится к колебаниям $\gamma(\text{OH})$ [10—12, 18—24]. По-видимому, около 600 см^{-1} в спектре алунита произошло наложение полос колебаний $\gamma(\text{OH})$ и $\nu_3[\text{AlO}_6]$. Для аммониярозита и ярозита здесь расположена широкая малоинтенсивная полоса, относящаяся к колебанию $\gamma(\text{OH})$, без наложения. Часто она обнаруживается только при разложении диапазона 400—700 см^{-1} на гауссовы составляющие. В [9] указано, что эта полоса смещается при дейтерировании и в спектре $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_3(\text{OD})_6$ вблизи 600 см^{-1} полосы поглощения отсутствуют.

¹ Аналогичная ситуация наблюдается в спектрах корунда и гематита (пр. гр. $R\bar{3}c$). Интенсивны полосы корунда 770, 643, 602 и 433 см^{-1} , у гематита им соответствуют полосы 647, 532, 455 и 401 см^{-1} .

Т а б л и ц а 2. Положения (см^{-1}) полос поглощения минералов группы алунита, сформированных на термальных полях Паужетско-Камбально-Кошелевского района

Алунит	Натроалунит	Натроалунит-2R (минамиит)	Аммониаалунит	Аммониярозит	Отнесение
Полосы $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$					
470	475	470	471		ν_4
489	487	479	489		
527	527	521	524	462	ν_1
529	533	530	528	470	
600	598	600	590	502	ν_3
630	631	628	626	531	
680	670	674	670	634	
Полосы $[\text{SO}_4]$					
430	435	434	427	445	ν_2
630	631	628	620	629	ν_4
680	693	692	670	670	
1010	1008	1010	1010	1000	ν_1
1090	1091	1092	1072	1082	ν_3
1230	1228	1231	1240	1193	
Прочие					
594	587	595	588	581	$\gamma(\text{OH})$
1030	1027	1037	1030	1010	$\delta(\text{OH})$
1164	1159	1162	1150	1160	$\delta(\text{OH})$
			1433	1428	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$
			3320	3300	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$
	3458				$\nu(\text{OH})$
3485	3486	3487			$\nu(\text{OH})$
		3510	3518		$\nu(\text{OH})$
			3540	3414	$\nu(\text{OH})$

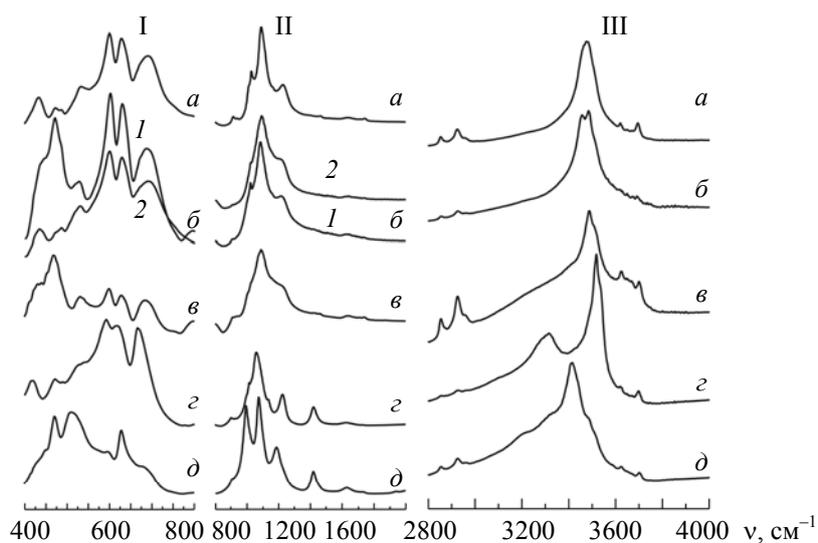


Рис. 3. ИК спектры поглощения в диапазонах 400—800 (I), 800—2000 (II) и 2800—4000 см^{-1} (III) минералов группы алунита: *a* — алунит, *б* — натроалунит (*1* — практически чистый, *2* — в ассоциации с опалом, аморфным гидратированным SiO_2), *в* — натроалунит-2R (минамиит), *г* — аммониаалунит, *д* — аммониярозит

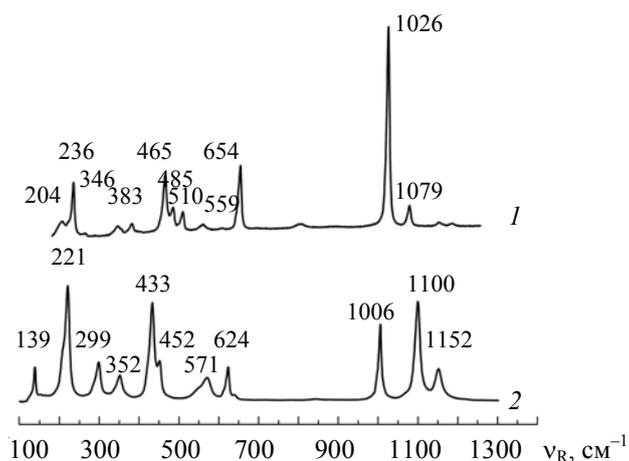


Рис. 4. Спектры КР алунита (1) и ярозита (2) [32—35]

В спектрах КР (рис. 4) наблюдаются четкие полосы $\nu_4[\text{SO}_4]$: для алунита при 654 см^{-1} , для ярозита при 624 см^{-1} . При $465, 485, 510 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР алунита наблюдаются полосы $\nu_2[\text{AlO}_6]$, $\nu_1[\text{AlO}_6]$, $\nu_2[\text{SO}_4]$. Колебание $\nu_2[\text{SO}_4]$ должно иметь одну компоненту (табл. 1), относительно постоянную при переходе от алунита к ярозиту, на рис. 4 ему соответствует полоса при 452 см^{-1} . По-видимому, полосы 485 и 510 см^{-1} в спектре КР алунита отвечают компонентам колебаний ν_2 и ν_1 октаэдра $[\text{AlO}_6]$.

В диапазоне $400\text{—}550 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре алунита имеются интенсивные, широкие и почти сливающиеся полосы с максимумами при $470\text{—}480, 520\text{—}530 \text{ см}^{-1}$. Первая полоса относится к колебанию $\nu_2[\text{SO}_4]$, которое активно в обоих спектрах, с возможным наложением $\nu_4[\text{AlO}_6]$ (активно в ИК) и, вероятно, $\nu_2[\text{AlO}_6]$. Колебание $\nu_2[\text{AlO}_6]$ (485 см^{-1} в спектре КР) в ИК спектре может наблюдаться в виде малоинтенсивной полосы $\sim 480 \text{ см}^{-1}$. При переходе к ярозиту полосы $\nu_4[\text{FeO}_6]$, $\nu_2[\text{FeO}_6]$ смещаются в низкочастотную область. Полоса $\sim 520\text{—}530 \text{ см}^{-1}$ может принадлежать колебанию $\nu_1[\text{AlO}_6]$, которое также смещается в низкочастотную область при замене на $[\text{FeO}_6]$.

Симметрия изолированного фрагмента $[\text{SO}_4]$ T_d , у него четыре нормальных колебания: $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, ν_3 , $\nu_4(T_2)$. В ИК спектре активны только ν_3 и ν_4 , в спектре КР активны все колебания. В структуре алунита сульфат находится в позиции $6c$, симметрия которой C_{3v} . В результате понижения симметрии $[\text{SO}_4]$ в ИК спектре активны все колебания.

Колебание $\nu_1[\text{SO}_4]$ преобразуется по представлению $A_{1g} + A_{2u}$. В ИК спектре компоненте A_{2u} отвечает слабая полоса $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, в спектре КР алунита расположена полоса $\sim 1026 \text{ см}^{-1}$, для ярозита 1006 см^{-1} . Колебание $\nu_2[\text{SO}_4]$ преобразуется по представлению $E_g + E_u$, в ИК спектре ей отвечает полоса $\sim 430\text{—}470 \text{ см}^{-1}$ (E_u). Колебания ν_3 и $\nu_4[\text{SO}_4]$ преобразуются по представлению $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$, в спектре КР активны компоненты ($A_{1g} + E_g$), в ИК спектре активны ($A_{2u} + E_u$). Полосы при 630 и 670 см^{-1} в ИК спектре можно отнести к компонентам $\nu_4[\text{SO}_4]$ ($A_{2u} + E_u$), они накладываются на компоненты ($2A_{2u} + E_u$) полосы $\nu_3[\text{AlO}_6]$. Полосы ~ 1090 и $1200\text{—}1240 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к компонентам ν_3 ($A_{2u} + E_u$). Отметим, что полоса с максимумом $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, помимо $\nu_3[\text{SO}_4]$, может содержать обертоны колебания $2\gamma(\text{OH})$.

Наблюдаются различия в области валентных колебаний воды и ОН-групп $3000\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3). В спектрах присутствует интенсивный одиночный или раздвоенный максимум в области $3350\text{—}3550 \text{ см}^{-1}$, положение которого может служить указанием при диагностике минерала, поскольку оно зависит от природы как M^I , так и M^{III} . Зависимость положения частоты валентного колебания $\nu(\text{OH})$ определяется прочностью водородной связи: чем прочнее эта связь, тем при более низкой частоте расположен максимум.

В ряду натроалунит—алунит—аммониаалунит расстояние $(\text{Al})\text{O}\cdots\text{H}$ уменьшается, а $\text{H}\cdots\text{O}(\text{S})$ увеличивается, водородная связь ослабевает. Расстояние $\text{H}\cdots\text{O}(\text{S})$ коррелирует с параметрами элементарных ячеек, поэтому при одном и том же M^{3+} положение максимума $\nu(\text{OH})$ сдвигается в высокочастотную область с увеличением параметров ячейки.

В [11] приведены спектры соединений $M^{+1}M^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, где $M^{+1} — K^+, Na^+, H_3O^+, M^{3+} — Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$. Прослеживается корреляция положения пика $\nu(\text{OH})$ и параметров элементарной ячейки

в соединениях, различающихся только катионами M^{+1} (рис. 5) [11]. Зависимости на рис. 5 нелинейные, но позволяют проводить первичную экспрессную диагностику минералов группы алунита, дифракционные картины которых близки. Запись спектров занимает меньше времени, чем получение качественной дифракционной картины. Для алунита максимум $\nu(\text{OH})$ расположен около 3485 см^{-1} , для Na-алунита регистрируются две компоненты 3458 и 3486 см^{-1} , у минамиита также две компоненты 3487 и 3510 см^{-1} , у аммониаалунита пики ~ 3518 и 3540 см^{-1} . На дифракционных картинах этих минералов наиболее интенсивные рефлексы, имеющие значения при идентификации, близки по положению, поэтому использование ИК спектроскопии представляется удобным (табл. 3).

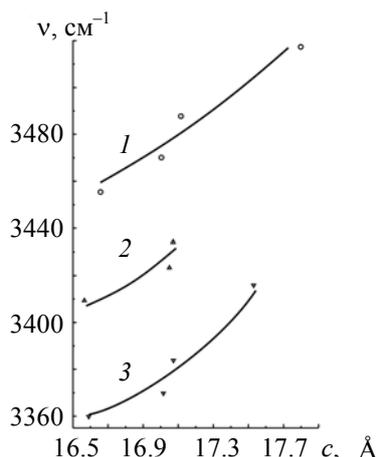


Рис. 5. Положение полосы валентных колебаний OH-группы в ряду (по возрастанию параметра c) $\text{NaM}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 - (\text{H}_3\text{O}^+)\text{M}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 - \text{KM}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 - (\text{NH}_4^+)\text{M}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ для M^{III} : Al^{3+} (1), Cr^{3+} (2), Fe^{3+} (3) [11]

Т а б л и ц а 3. Дифракционные и спектральные диагностические признаки минералов группы алунита $M^{\text{I}}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Рефлекс, hkl	M^{I} : K^+ алунит	M^{I} : Na^+ натроалунит	M^{I} : Na^+ , Ca^{2+} минамиит (натроалунит-2R)	M^{I} : NH_4^+ аммониаалунит
	Положение рефлекса 2θ , град			
1 0 1	15.15	15.56	14.88	15.5
0 1 2	17.89	17.93	15.57	17.75
1 1 0	25.51	25.54	25.52	25.48
0 2 1	29.99	30.02	29.65	29.92
1 1 6			30.174	
1 0 7	39.39	39.36		38.39
0 1 14			40.52	
0 3 3	47.79	47.8	47.77	47.51
0 2 10	61.78	61.71		60.24
2 0 20			63.46	
Положение $\nu(\text{OH})$, см^{-1}				
	3485	3458 3486	3487 3510	3518 3540

Заключение. Колебательный спектр минералов группы алунита осложнен наложением полос в области деформационных колебаний металлоокислородных октаэдров и тетраэдров $[\text{SO}_4]$. При переходе от $M^{\text{I}}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ к $M^{\text{I}}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ происходит сдвиг полос поглощения, связанных с колебаниями $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$, в низкочастотную область. Наиболее заметно смещение для полосы $\nu_3(\text{M}^{\text{III}}-\text{O})$, которая в спектре кристалла расщепляется на компоненты $A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$. Для алунита, натроалунита, минамиита и аммониаалунита соответствующие полосы расположены при 600 , 630 и 670 см^{-1} , для ярозита, аммониярозита — при 502 , 531 и 630 см^{-1} . Полоса колебания $\nu_1(\text{M}^{\text{III}}-\text{O})$ у алунита и его

аналогов расположена при 530 см^{-1} , у ярозита и аммонийярозита $\sim 470\text{ см}^{-1}$. Колебаниям $\nu_4(\text{O}-\text{M}^{\text{III}}-\text{O})$ у $\text{M}^{\text{I}}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ соответствуют полосы $\sim 470\text{—}490\text{ см}^{-1}$.

Полосы колебаний сульфата $[\text{SO}_4]$, деформационных колебаний водородосвязанных фрагментов $[\text{M}^{\text{III}}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}]$ смещаются незначительно. В области деформационных колебаний соответствующие полосы накладываются на полосы колебаний октаэдра $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$. Наложение отчетливо проявляется в областях ~ 630 и 670 см^{-1} ($\nu_4(\text{SO}_4)$) и $\sim 600\text{ см}^{-1}$ ($\gamma(\text{OH})$).

Положение максимума, отвечающего валентным колебаниям ОН-группы, зависит от параметров элементарной ячейки минерала, так как они влияют на длину и прочность водородной связи. Поэтому положение максимума $\nu(\text{OH})$ можно использовать при первичной диагностике минералов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-05-00102).

- [1] **D. R. Zimbelman, O. R. Robert, G. N. Breit.** *Chem. Geology*, **215** (2005) 37—60
- [2] **I. E. Omer, E. Bala, A. S. Paul.** *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **255** (2013) 57—78
- [3] **Л. П. Вергасова, Т. П. Кирсанова, Т. М. Философова, И. А. Бойкова.** *Вестн. краунц. науки о Земле*, **9**, № 1 (2007) 51—60
- [4] **J. Parafiniuk, L. Kruszewski.** *Mineralog. Magazine*, **74**, № 4 (2010) 731—745
- [5] **S. Y. Albert, G. Ralf, S. Christian.** *Nature*, **436** (2005) 49—54
- [6] **G. Klingelhofer, R. V. Morris, B. Bernhardt.** *Science*, **306** (2004) 1740—1745
- [7] **E. S. Roeger, L. C. Gary.** *Am. Mineralogist*, **75** (1990) 209—220
- [8] **B. Dirk, D. P. Carl.** *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, N 2 (1996) 185—195
- [9] **K. Uwe.** *Canad. Mineralogist*, **53** (2015) 833—844
- [10] **A. P. Dana, R. R. George, J. S. Harvey, B. G. Harry.** *J. Sol. State Chem.*, **13** (1975) 1—13
- [11] **J. M. Pamela, M. L. S. Adrian, A. H.-E. Karen, E. D. William, W. Kate.** *Canad. Mineralogist*, **47** (2009) 663—681
- [12] **J. S. Henry, R. Llew, A. Maxim, N. M. Wayde.** *Am. Mineralogist*, **98** (2013) 1633—1643
- [13] **O. Joyo, H. Jun-icha, O. Kiyoshi, K. Ryuji.** *Am. Mineralogist*, **67** (1982) 114—119
- [14] **J. Majzlan, S. Speziale, T. S. Duffy, P. C. Burns.** *Phys. Chem. Miner.*, **33** (2006) 567—573
- [15] **K. Okada, J. Hirabayashi, J. Ossaka.** *Neues Jahrbuch Mineral., Monatshefte* (1982) 534—540
- [16] **By Rong Wang, W. F. Bradley, H. Steinfjink.** *Acta Cryst.*, **18** (1965) 249—252
- [17] **L. C. Basciano, R. C. Peterson.** *Mineralog. Magazine*, **71** (2007) 427—441
- [18] **R. L. Frost, D. Wain.** *J. Thermal Analys. Calorim.*, **91** (2008) 267—274
- [19] **J. S. Carlos, C. C. Parada, J. V. Garcia Ramos.** *Spectrochim. Acta*, **42A**, N 6 (1986) 729—734
- [20] **D. K. Breitingner, R. Krieglstein, A. Bogner, R. G. Schwab, Th. H. Pimpl, J. Mohr, H. Schukow.** *J. Mol. Struct.*, **408/409** (1997) 287—290
- [21] **M. Toumi, A. Tili.** *Russ. J. Inorg. Chem.*, **53**, N 12 (2008) 1845—1853
- [22] **K. Sasaki, O. Tanaike, H. Konno.** *Canad. Mineralogist*, **36** (1998) 1225—1235
- [23] **J. L. Bishop, E. Murad.** *Am. Mineralogist*, **90** (2005) 1100—1107
- [24] **R. L. Frost, R.-A. Wills, M. L. Weier, W. Martens, J. T. Kloprogge.** *J. Mol. Struct.*, **785**, N 1-3 (2006) 123—132
- [25] **С. Н. Рычагов, В. Н. Соколов, М. С. Чернов.** *Геохимия*, № 4 (2012) 378—392
- [26] **С. Н. Рычагов, А. В. Сергеева, М. С. Чернов.** *Докл. РАН*, **477**, № 1 (2017) 81—86
- [27] **А. И. Сережников, Ю. Б. Селецкий, В. А. Поляков, Н. В. Исаев, Н. В. Пятницкий, А. В. Якубовский.** *Геохимия*, № 2 (1982) 178—191
- [28] **Е. Г. Калачева, С. Н. Рычагов, Г. П. Королева, А. А. Нуждаев.** *Вулканол. сейсмол.*, № 3 (2016) 41—56
- [29] **А. Н. Лазарев.** *Колебательные спектры и строение силикатов*, Ленинград, Наука (1968)
- [30] **W. Rudolph, S. I. Schönherr.** *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **270** (1989) 1121—1134
- [31] **Кацуо Накамото.** *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*, Москва, Мир (1991)
- [32] **S. V. Hendricks.** *Am. Mineralogist: J. Earth and Planetary Mater.*, **22**, N 6 (1937) 773—784
- [33] **S. Menchetti.** *Neues J. Mineralogie, Monatshefte* (1976) 406—417
- [34] <http://rruff.info/alunite/display=default/R060430> (alunite)
- [35] <http://rruff.info/jarosite/display=default/R060113> (jarosite)