

Устные доклады - «Геология, минералогия, география»

**АММОНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ИЛЛИТ СЕВЕРО-КАМБАЛЬНЫХ  
ПАРОВЫХ СТРУЙ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)**

**А. В. Сергеева<sup>1</sup>, Е. С. Житова<sup>1,2</sup>**

Работа посвящена изучению минерального (фазового) состава гидротермальных глин, сформированных на термальных полях Южной Камчатки. Исследуемые глины примечательны наличием в их составе (или структуре) аммония, что является следствием длительного контакта данной ассоциации с потоком гидротермального флюида. Цель работы состоит в определении минералов (фаз), в которых преимущественно локализуется катион аммония.

Во время полевых работ на Северо-Камбальных паровых струях (Южная Камчатка, Паужетско-Камбально-Кошелевский геотермальных район), были обнаружены образцы глин, в состав которых входят аммонийсодержащие минералы. Ассоциация находилась в контакте с потоком парогазовой смеси, имеющей температуру на выходе около 100 °С, и слагала стенки парогазовой струи. Минеральный и элементный состав исследуемой аммонийсодержащей ассоциации обусловлен влиянием потока парогазовой смеси. Из отобранных образцов была выделена глинистая фракция (седиментационный метод), которую перед инструментальным исследованием прокалили при температуре 105 °С для удаления поровой воды.

Образцы были исследованы методами ИК-спектроскопии (спектрофотометр с преобразованием Фурье IR Affinity) и рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD 7000). Запись спектров осуществлена в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см<sup>-1</sup>, с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, число сканов 100. Дифрактограммы образцов в воздушно-сухом и насыщенном глицеринном состояниях были записаны в диапазоне углов 3 – 70 град. 2 $\theta$ , скорость сканирования составляла 0,5 град./мин, что эквивалентно выдержке в точке 6 с. Уточнение профильных параметров было выполнено в программе

---

<sup>1</sup> *Институт Вулканологии и Сейсмологии, Петропавловск-Камчатский, valraf2009@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

PowderCell 2.4 с помощью встроенного алгоритма, реализующего метод Ритвельда.

Дифрактограммы смеси представлены на рисунках 1, 2, базальные рефлексы - в таблице 1. В смеси определяются смектит, иллит (гидрослюда), кварц, каолинит (рис. 1).

Таблица 1. Базальные рефлексы глинистых минералов аммонийсодержащих образцов

Воздушно-сухой		Насыщенный глицерином		Смектит C2/m	Иллит C2/m	Каолинит C1
2θ, град.	d, Å	2θ, град.	d, Å	hkl		
6,71	13,17	не фиксируется		001		
7,33	12,06	4,95	17,84	001		
6,12	14,44	6,27	14,10			
8,57	10,30	8,74	10,11		001	
12,43	7,12	-	-			001

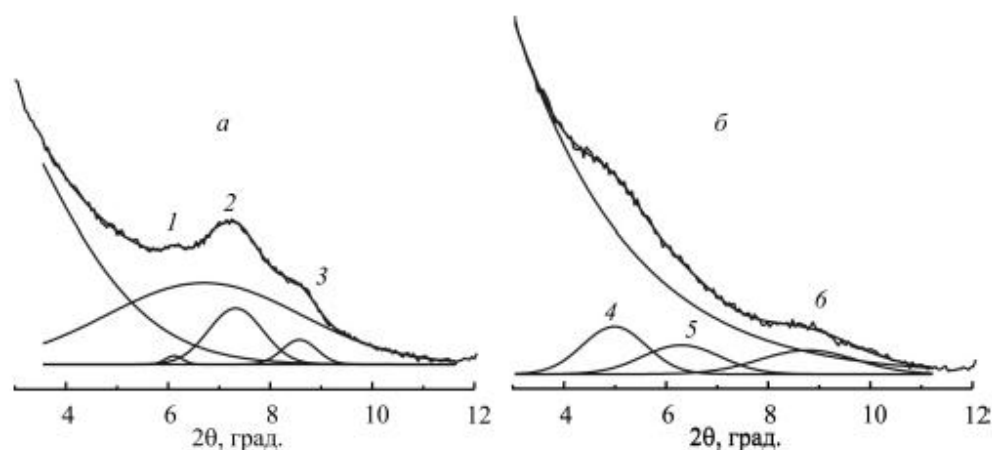


Рис. 1. Дифрактограмма смеси, содержащей аммонийный иллит; 1 - экспериментальная дифрактограмма, 2 - суммарная теоретическая дифрактограмма, теоретическая дифрактограмма кварца (3), Na-монтмориллонита (4), аммонийсодержащего иллита (5), каолинита (6), разницы суммарной теоретической и экспериментальной дифрактограмм (7)

В малоугловой области фиксируются широкие рефлексы с центрами около 12,06 и 10,3 Å, принадлежащие Na-монтмориллониту

и иллиту соответственно. При насыщении глицерином первый рефлекс сдвигается в сторону малых углов до значения  $17,84 \text{ \AA}$ , в то время как рефлекс около  $10,3 \text{ \AA}$  практически не смещается. При профилировании малоугловой части дифрактограммы, обнаруживаются широкие рефлексы с межплоскостными расстояниями около  $13,7$  и  $14,44 \text{ \AA}$ , причем смещения этих рефлексов при насыщении глицерином не наблюдается. Характерно, что подобная картина отмечается для Mg-вермикулита. Рефлексы (060), расположенные в диапазоне  $60 - 63^\circ 2\theta$ , отвечают межплоскостным расстояниям  $1,497, 1,483, 1,476 \text{ \AA}$ , свойственным диоктаэдрическим филлосиликатам (Рентгенография., 1983; Chipera S. J., Bish D. L., 2001).

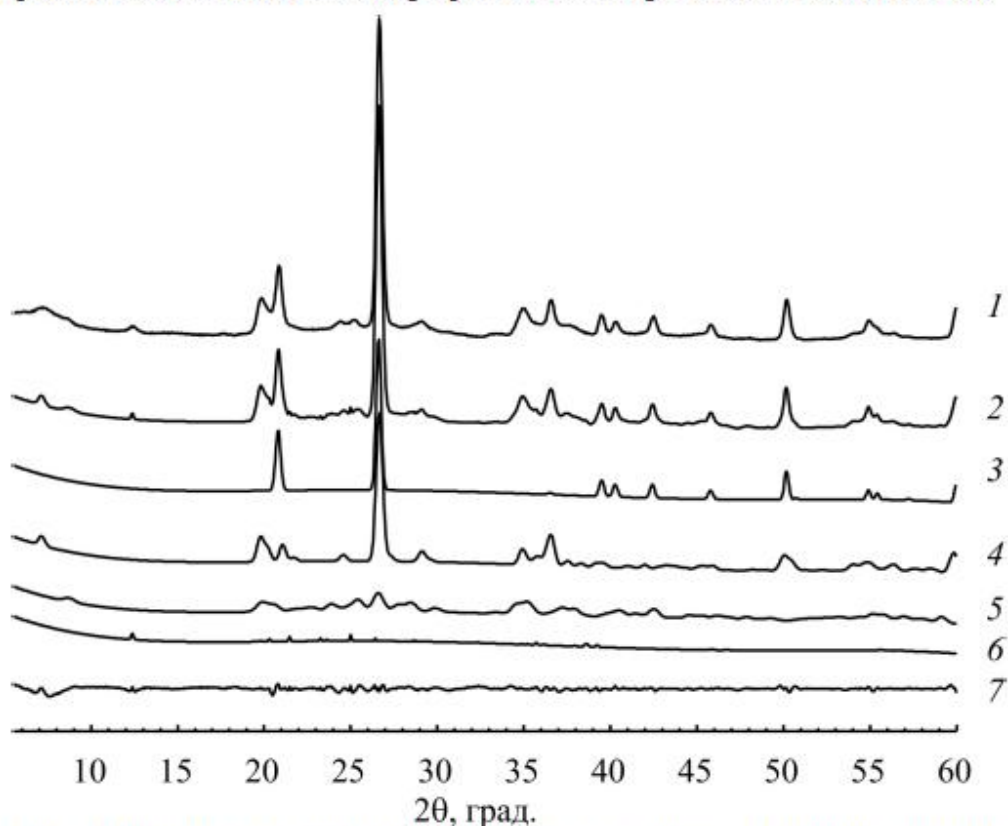


Рис. 2. Малоугловая часть дифрактограммы в воздушно сухом (а) и насыщенном глицерином состояниях (б), показаны рефлексы  $14,43 \text{ \AA}$  (1),  $12,05 \text{ \AA}$  (2),  $10,3 \text{ \AA}$  (3);  $17,84 \text{ \AA}$  (4),  $14,09 \text{ \AA}$  (5),  $10,1 \text{ \AA}$  (6)

На инфракрасных спектрах присутствуют полосы поглощения смектита, иллита, кварца (рис. 3 а). Выделяются пики  $470$  ( $\delta(\text{Si-O-Si})$ ),  $530$  ( $\delta(\text{Me}^{\text{VI}}\text{-O-Si})$ ),  $693$  ( $\nu_4(\text{Si-O})$ ),  $780, 795$  ( $\nu(\text{Si-O})$ ,  $\alpha$ -кварц),  $840$  ( $\delta(\text{Al-}$

O(H)-Mg)), 915, 938 ( $\delta(\text{Al-O(H)-Al})$ ), 1010 ( $\nu_1(\text{Si-O})$ ), 1034, 1100 ( $\nu_3(\text{Si-O})$ ) (Chukanov N. V. 2014; Madejova J. 2003).

В интервале 1400 - 1470  $\text{см}^{-1}$  фиксируется четкая полоса поглощения, распадающаяся на несколько гауссовых составляющих (рис. 3 б, табл. 2), а в высокочастотной области обнаруживается серия частично перекрывающихся полос поглощения  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , HO-группы (рис. 4).

Таблица 2. Расщепление колебательных уровней  $\text{NH}_4^+$  в результате понижения симметрии  $T_d \rightarrow C_2/m$

Колебание (неприводимое представление)	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$	$\nu_4 (F_2)$
Частота колебания изолированного $\text{NH}_4^+$ , $\text{см}^{-1}$	3040	1680	3145	1400
Редукция $T_d \rightarrow C_2$ (НП $C_2/m$ )	$A (A_g)$	$2A (A_g + A_u)$	$A+2B (A_g + B_g + B_u)$	$A+2B (A_g + B_g + B_u)$
Измеренные частоты, $\text{см}^{-1}$	3017	1666; 1738	3180; 3267; 3402	1401; 1424; 1463

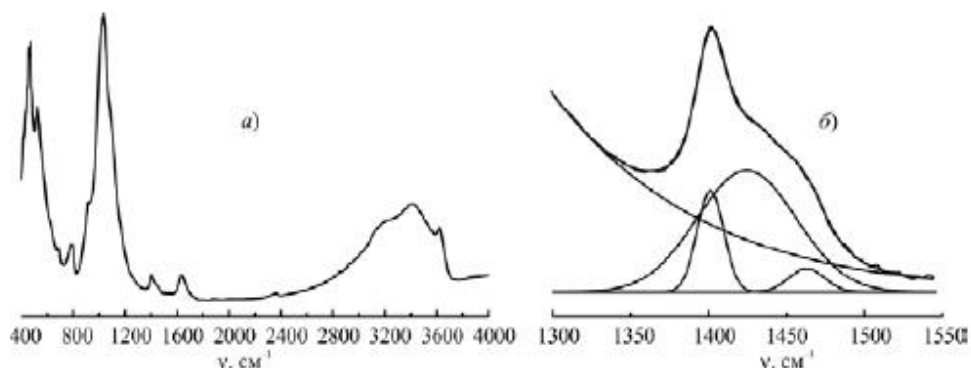


Рис. 3. ИК спектр образца, содержащего аммонийсодержащий иллит, в диапазонах 400 - 4000  $\text{см}^{-1}$  (а), и фрагмент 1300 - 1550  $\text{см}^{-1}$  с разложением на гауссовы составляющие (б)

Симметрия изолированного  $\text{NH}_4^+$  отвечает точечной группе  $T_d$ , катион имеет 4 нормальных колебания, преобразующихся по неприводимым представлениям  $A_1$ ,  $E$  и  $F_2$  (два колебания). Полоса около 1430  $\text{см}^{-1}$ , которая у изолированного  $\text{NH}_4^+$  отвечает

нормальному колебанию  $F_2$  (трижды вырожденное неприводимое представление), на спектре имеет три составляющих, что указывает на низкую симметрию позиции катиона  $NH_4^+$  (табл. 3). В данном случае можно отметить, что местная симметрия позиции  $NH_4^+$  аммония не содержит элементов старше второго порядка. Эта ситуация согласуется с симметрией позиции  $2/m$ , в которой расположены обменные катионы (калия, натрия, кальция, аммония и др.) в кристаллах иллита и смектита.

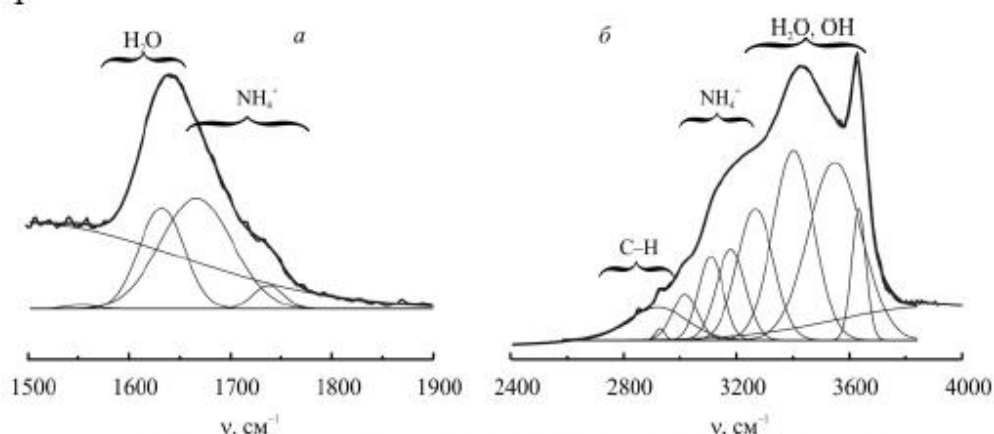


Рис. 4. Фрагменты спектра образцов, состоящих преимущественно из аммонийсодержащего иллита, в диапазоне 1500 - 1900  $cm^{-1}$  (а) и 2000 - 4000  $cm^{-1}$  (б)

Аммоний может быть локализован в межслоевом пространстве иллита и смектита, но более вероятно, что он сосредоточен преимущественно в иллите. Катионы  $K^+$  и  $NH_4^+$  обладают сходными размерами и, как следствие, некоторыми сходными свойствами (Лурье Ю. Ю., 1989). Ожидается, что способность калия к формированию иллита распространяется и на аммоний, поэтому наличие  $NH_4^+$  в межслоевом пространстве филлосиликата будет приводить к потере способности к набуханию и формированию иллита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-05-0007, проект ДВО РАН № 15 -I-2-065.

Chiperă S. J., Bish D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analyses. // *Clays and Clay Minerals*. 2001. Vol. 49. No. 5. p. 398-409.

Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species. Extended library. 2014. Volume 1. 1726 P.

Madejova J. FTIR techniques in clay mineral studies. // *Vibrational Spectroscopy*. 2003. № 31. p. 1-10.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.

Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра. 1983. 359 с.