

Перитектоидный гидролитический распад водного сульфата железа (III) в условиях, имитирующих прогретые грунты термальных полей Камчатки
Sergeeva A.V.¹, Gladysheva A.V.², Nazarova M.A.¹, Kuzmina A.A.¹, Kartasheva E.V.¹
Peritectoidal hydrolytic decomposition of aqueous iron (III) sulfate under conditions simulating heated soils of thermal fields in Kamchatka

Sergeeva A.V., Gladysheva A.V., Nazarova M.A., Kuzmina A.A., Kartasheva E.V.

¹ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;
e-mail: anastavalers@gmail.com*

² *ГАНОУ ВО «Региональный центр выявления, поддержки и развития способностей и талантов у детей и молодежи «Орион», г. Воронеж*

Исследованы превращения водного сульфата железа (III) при нагревании, он претерпевает перитектоидный гидролитический распад на феррикопиапит и ромбоклаз, лишь затем образуется безводный сульфат железа, а при углублении гидролитических процессов возможно образование гидронийрозита и серной кислоты. На спектрах фиксируются полосы сульфата, гидросульфата, координированной воды и [FeO₆].

Введение

Природные термоаномалии Камчатки, приуроченные к современным гидротермальным системам, характеризуются разгрузками парогидротерм, которые реализуются в нескольких вариантах: в виде горячих источников, грязеводных котлов, прогретых грунтов и парогазовых струй. Прогретые грунты термальных полей имеют температуру до 100 °С и выше, температура парогазовых струй также обычно около 100 °С, но нередко превышает это значение и может достигать ~130-140 °С. Вмещающие породы вследствие воздействия парогидротерм преобразуются в глинистые плащи с доминированием слоистых силикатов: монтмориллонита, каолинита [1-3], диккита, галлуазита. Сквозь толщу глин на поверхность инфильтруются поровые растворы, в приповерхностном горизонте в их составе преобладают сульфаты натрия, кальция, аммония, алюминия, и железа (II) и (III) [1]. Растворенные в поровых растворах соли напрямую связаны с минеральным составом солевых выцветов, которые в сухую погоду покрывают обширные пространства прогретых грунтов, обрамляют устья парогазовых струй и борта грязеводных котлов. Поэтому целью данной работы было определение фаз, которые могут кристаллизоваться из растворов сульфата железа (III), а также спектральная характеристика продуктов кристаллизации. Водный сульфат железа (III) склонен к плавлению в собственной кристаллизационной воде и последующему гидролизу, в растворе катион Fe³⁺ также гидролизует и обеспечивает pH ~3-3.5.

Материалы и методы

В качестве исходного реагента был взят гидрат сульфата железа (III) марки «чда»: в одном эксперименте он был нагрет до температуры около 100 °С в закрытом фарфоровом тигле, а в другом эксперименте сульфат был растворен в дистиллированной воде и раствор выпаривался при той же температуре в открытом тигле. Второй эксперимент имитирует условия парогазовых струй, пронизывающих глинистые плащи. Инфракрасные спектры были записаны с помощью инфракрасного спектрофотометра с преобразованием Фурье, IRAffinity-1 (Shimadzu), в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹, число сканов 100. Образцы для исследования были растерты в агатовой ступке с бромидом калия и спрессованы в таблетки. Дифрактограммы записаны с помощью рентгеновского дифрактометра XRD MAX 7000 (Shimadzu), в диапазоне 6-65 °2θ, с шагом 0.1 °2θ, скорость сканирования 4 град/мин, при вращении образца. Рамановские спектры были записаны на рамановском спектрометре Confotec DUO, лазер 532 нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны фазовые составы смесей, которые образовались при нагревании водного сульфата трехвалентного железа в закрытом тигле, и испарения его насыщенного раствора в открытом тигле. В первом случае образуется смесь ромбоклаза $(\text{H}_3\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и феррикопиапита $\text{Fe}^{3+}_{0.67}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ по перитектоидной реакции:

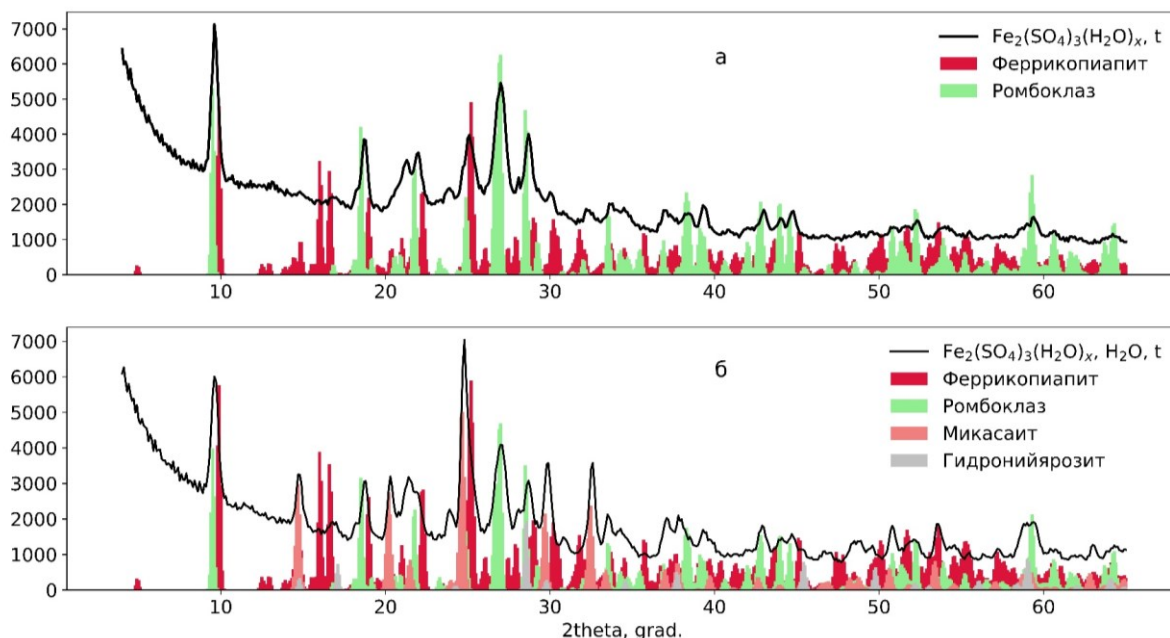
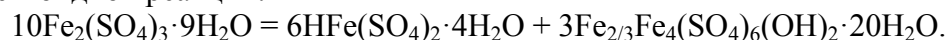
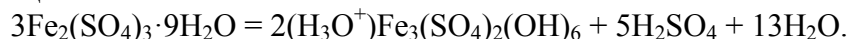
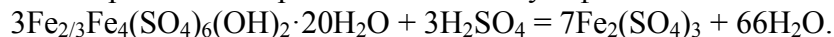


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов распада водного сульфата железа (III) в закрытом тигле (а), и при испарении насыщенного раствора из открытого тигля (б).

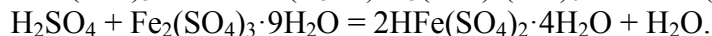
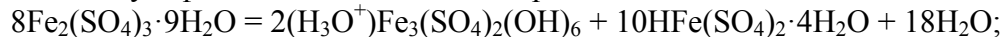
Сходные соединения образуются при выпаривании сульфата железа (III) из раствора с имитацией парогазовой активности, но в смеси появляется гидронийярозит и микасаит. Схема образования гидронийярозита из водного сульфата железа (III) следующая:



Одновременно с гидронийярозитом, на дифрактограмме фиксируется сильный рефлекс микасаита, который, скорее всего, является продуктом реакции феррикопиапита с ромбоклазом либо с серной кислотой, и не обязательно является результатом прямой дегидратации водного сульфата железа:



Серная кислота, образующаяся в процессе с формированием гидронийярозита, при реакции с сульфатом железа может дать ромбоклаз:



При нагревании $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и его менее гидратированных форм происходит перитектоидный распад водных сульфатов до ромбоклаза и феррикопиапита, а при выпаривании из водного раствора в условиях, близких к условиям термальных полей, дополнительно образуется гидронийярозит и микасаит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В условиях испарения насыщенного раствора гидролиз водного сульфата железа (III) идет глубже, образуется серная кислота, которая разрушает феррикопиапит. По-видимому, и на термальных полях, в условия парогазовой деятельности, гидролиз трехвалентного железа протекает глубже из-за повышенной температуры. Помимо гидролиза, в растворе происходит образование полиядерных кластеров железа (III), таких как двухъядерный кластер в структуре феррикопиапита и трехъядерный кластер в структуре ярозитовых минералов.

Рассмотрим спектры основных продуктов перитектоидного распада водного сульфата железа (III): ромбоклаза и феррикопиапита (рис. 2, 3).

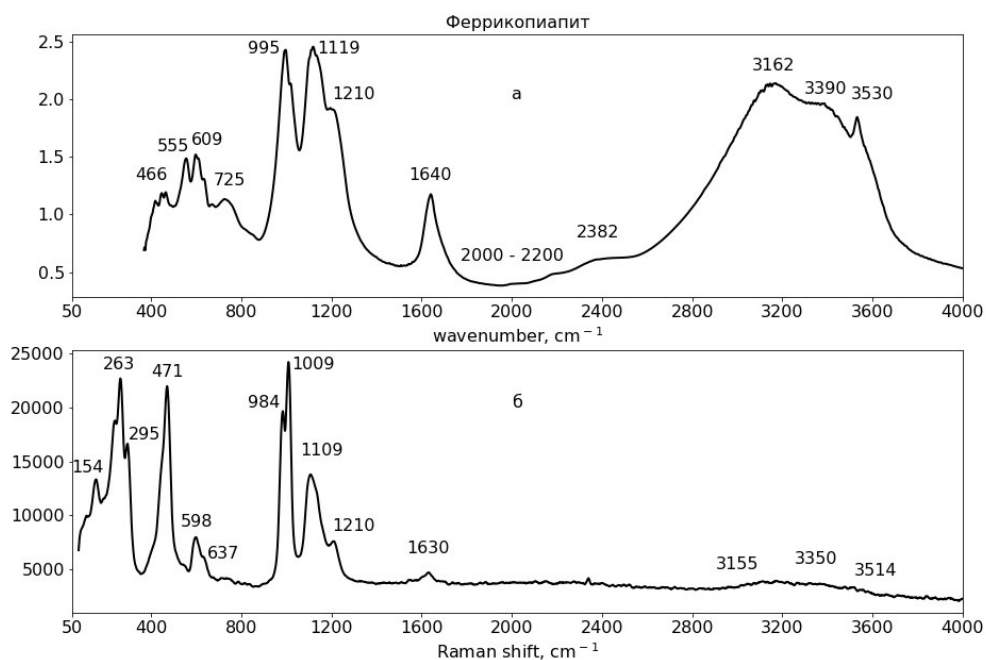


Рис. 2. Инфракрасный (а) и рамановский (б) спектр феррикопиапита.

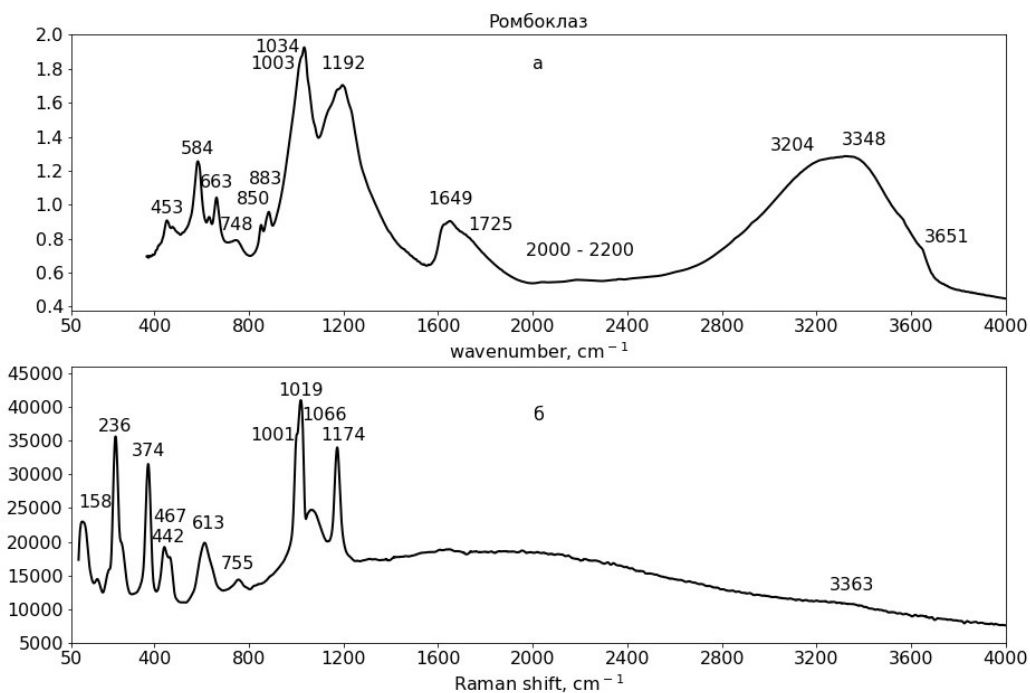


Рис. 3. Инфракрасный (а) и рамановский (б) спектры ромбоклаза.

В области ниже 1400 см^{-1} расположены колебания SO_4 и (FeO_6) . Около $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, $2300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ расположены валентные и деформационные колебания воды, причем для молекул воды, координированных к Fe^{3+} , наблюдается уменьшение частоты валентных колебаний, как ранее это наблюдалось на спектрах водных сульфатов алюминия. Серия слабых полос в диапазоне $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ отвечает, скорее всего, колебаниям гидросульфата. И инфракрасный, и рамановский спектры феррикопиапита имеют практически идентичный профиль в области $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, где расположены колебания ν_1 и ν_3 сульфата. В области, где на сульфатные полосы наложены колебания

октаэдра, сходства между рамановским и ИК спектром меньше, за счет того, что один из октаэдров находится в центрально-симметричной позиции.

Аналогичное сходство наблюдается на ИК и рамановских спектрах ромбоклаза. В области $900-1250\text{ см}^{-1}$ число и положение полос близки, а в области наложения сульфатных и металлокислородных полос уже наблюдаются различия, связанные с присутствием центра симметрии у части октаэдров, в результате в ИК и рамановском спектре активны разные колебания. Для ромбоклаза спектр осложняется колебаниями гидратированного протона, согласно структурным данным, в кристалле присутствует дигидрат протона – $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2^+$. В реальной структуре можно ожидать наличие H_3O^+ и HSO_4^- , полосы которых фиксируются на инфракрасном спектре. Две полосы ИК спектра ромбоклаза, 850 и 883 см^{-1} , скорее всего, отвечают деформационным колебаниям О-Н-О фрагмента, либо либрациям молекул воды, координированных к протону. На рамановском спектре этих полос нет, поскольку в целом водные полосы плохо фиксируются на рамановском спектре.

Заключение

Водные сульфаты трехвалентного железа при нагревании склонны к гидролизу с формированием ряда минералов, таких как ромбоклаз, феррикопиапит, гидронийрозит, которые являются продуктами перитектоидного распада сульфата на основной феррикопиапит и кислотный ромбоклаз. Полосы поглощения на колебательных спектрах у ромбоклаза и феррикопиапита обусловлены наличием в структуре сульфата, металлокислородных октаэдров, воды, ОН-групп (феррикопиапит) и дигидрата протона $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (ромбоклаз).

Список литературы

1. *Sergeeva A.V., Denisov D.K., Nazarova M.A.* Clay mineral assemblages in recent thermal anomalies of Southern Kamchatka // *Russian Geology and Geophysics*. 2019. V. 60. № 11. P. 1267-1277.
2. *Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A.* Modeling the process of mineral generation in thermal anomalies with ammonium sulfate thermal waters: The role of pH // *Journal of Volcanology and Seismology*. 2022. V. 16. № 1. P. 35-48.
3. *Rychagov S.N., Sergeeva A.V., Chernov M.S.* Mineral associations of the clay basement as indicators of the hydrothermal system fluid regime // *Russian Journal of Pacific Geology*. 2017. V. 6. P. 94-110 (in Russian).