

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

DOI: 10.30695/zrmo/2019.1481.08

© Д. чл. Е. С. ЖИТОВА,* ** А. В. СЕРГЕЕВА,* А. А. НУЖДАЕВ,*
д. чл. М. Г. КРЖИЖАНОВСКАЯ,** В. М. ЧУБАРОВ*ЧЕРМИГИТ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ЮЖНОЙ КАМЧАТКИ:
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ
И ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРА* Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
683006, Петропавловск-Камчатский, бул. Пийна, 9;
e-mail: zhitova_es@mail.com** Санкт-Петербургский университет, Институт наук о Земле,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Чермидит $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ является распространенным минералом термальных полей, приуроченных к вулканам Камбальный и Кошелевский (Южная Камчатка, Россия). С помощью высокотемпературной терморентгенографии определены поля температурной стабильности чермидита и продуктов его высокотемпературной трансформации: чермидит (23—60 °C) → расплав (70—200 °C) → годовиковит (210—390 °C) → миллозевичит (380—>620 °C). Это предполагает, что с ростом температуры чермидит переходит в годовиковит не напрямую, как предположено в ряде работ, а через расплав. Деаммонизация годовиковита в миллозевичит происходит при 380—390 °C. В работе приведены коэффициенты термического расширения чермидита, годовиковита и миллозевичита, обсуждаются некоторые особенности условий их кристаллизации. По анализу полос поглощения на ИК-спектре чермидита, относящихся к аммоний-иону, сделан вывод о частичном смещении катиона аммония в структуре чермидита из позиции 4b в 8c, что предположено на основании расщепления полосы ν_3 (~1430 cm^{-1}) и активации полосы ν_1 (~3100 cm^{-1}). В области O—H колебаний более высокочастотная полоса (~3380 cm^{-1}) относится к «внекаркасной» воде, а полоса ~2950 cm^{-1} — к молекулам воды, координирующим Al.

Ключевые слова: чермидит, годовиковит, миллозевичит, высокотемпературная кристаллохимия, ИК-спектроскопия.

E. S. ZHITOVA,* ** A. V. SERGEEVA,* A. A. NUZHDAEV,*
M. G. KRZHIZHANOVSKAYA,** V. M. CHUBAROV.* TSCHERMIGITE FROM
THERMAL FIELDS OF SOUTHERN KAMCHATKA: HIGH-TEMPERATURE
TRANSFORMATION AND PECULIARITIES OF IR-SPECTRUM

* Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia
** Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Tschermigite, $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, is a widespread mineral in efflorescence at geothermal fields associated with Kambalny and Koshelevsky volcanoes (Southern Kamchatka, Russia). The determined temperature ranges of stability of tschermigite and products of its high-temperature evolution by *in situ* powder X-ray diffraction: tschermigite (23—60°C) → X-ray amorphous phase (70—200 °C) → godovikovite (210—390°C) → millosevichite (380—>620°C). This implies decomposition of tschermigite (23—60°C) first to the interim X-ray amorphous phase (probably melt) from

which godovikovite is then formed, without direct transformation of tschermigite to godovikovite, as it was suggested in some papers previously. Deammonization of godovikovite to millosevichite occurs at 380—390°C. Thermal expansion coefficients are given for tschermigite, godovikovite and millosevichite with discussion on some peculiarities on their formation. Regarding IR bands that refer to ammonium ion: ν_3 (~1430 cm^{-1}) split, ν_1 (~3100 cm^{-1}) active, what attests about at least partial shift of N (NH_4^+) in tschermigite crystal structure from site 4b (S_6) to site 8c (C_3). In O—H stretching region, higher wavenumber band (~3380 cm^{-1}) corresponds to «extraframework» water, while the observed band ~2950 cm^{-1} corresponds to water coordinating Al.

Key words: tschermigite, godovikovite, millosevichite, high-temperature crystal chemistry, IR-spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Чермигит $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ относится к группе квасцов, в которой известны алюмокалиевые, алюмонатриевые, алюмоталлиевые (ланьмучанит) и железоаммонийные (лонкрикит) природные разновидности. Чермигит образуется при горении угольных толщ, вокруг фумарол и на площадках термальных полей. Стоит отметить, что образование аммониевых минералов в результате горения угольных толщ [например, на о. Хоккайдо, Япония (Shimobayashi et al., 2011), в Верхнесилезском угольном бассейне, Польша (Parafiniuk, Kruszewski, 2009) и месторождении Вуда, Внутренняя Монголия (Stracher et al., 2005)] зачастую происходит в результате антропогенных пожаров и соответственно образованные фазы не отвечают понятию минерала (Hazen et al., 2017). Проблема описания антропогенных минералов рассмотрена в работе Р. М. Хэйзена с соавторами (Hazen et al., 2017), в которой выделено 208 видов, образование которых связано с деятельностью человека. В это число вошли 4 (из 67 известных) аммониевых минерала; еще 14 аммониевых минералов, включая чермигит, были рассмотрены как описанные в антропогенных условиях, но, вероятно, встречающиеся в геологических обстановках, не связанных с деятельностью человека.

В настоящей работе приводится исследование чермигита с термальных полей Южной Камчатки, расположенных в районе вулканов Камбальный и Кошелевский. Эти термальные поля являются уникальными природными геологическими обстановками с высокой концентрацией аммония в гидротермальном растворе и паре (Нехорошев, 1959; Огородова и др., 1971; Калачева и др., 2016). Минеральное разнообразие низкотемпературных солей, образующихся на поверхности этих термальных полей, пока описано только в общих чертах, хотя, как показывают наши экспериментальные данные, представляет определенный интерес ввиду широкого распространения на них аммониевой минерализации.

Кристаллические структуры квасцов состоят из изолированных сульфатных тетраэдров, изолированных октаэдров $\{M^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6\}$, где $M = \text{Al}, \text{Fe}$ (для природных представителей) и комплексов $\{(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{O})_6\}$, связанных в трехмерную структуру посредством водородных связей (Hawthorne et al., 2000) (рис. 1). Кристаллические структуры квасцов подразделяются на три типа: α -, β - и γ -модификации в зависимости от размера одновалентного катиона, что определяет ориентацию сульфатного тетраэдра (Lipson, 1935). При этом кристаллические структуры чермигита и его калиевого и рубидиевого аналогов относятся к наиболее распространенной среди квасцов α -модификации, кристаллизующейся в пространственной группе $Pa\bar{3}$ (Larson, Cromer, 1967). В кристаллических структурах квасцов сульфат разупорядочен (рис. 1): наибо-

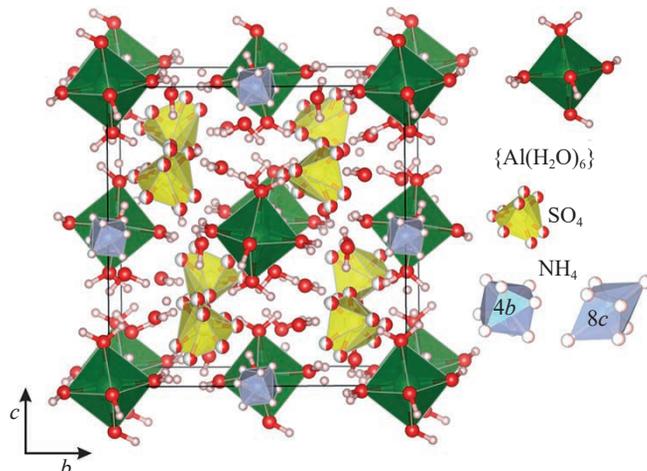


Рис. 1. Кристаллическая структура чермигита (Cromer, Kay, 1967).

На рисунке представлена структура с атомом N в позиции 4b (Cromer, Kay, 1967), справа показаны две модели иона аммония: атом N в позиции 4b (Cromer, Kay, 1967) и атом N в позиции 8c (Abdeen et al., 1991).

Fig. 1. Crystal structure of tschermigite (Cromer, Kay, 1967). Note: the figure shows two models of ammonium ion: atom N in site 4b (Cromer, Kay, 1967) and atom N in site 8c (Abdeen et al., 1991).

лее распространенным вариантом является наличие двух немного разориентированных относительно друг друга позиций сульфатного тетраэдра в соотношении 70:30 (Larson, Cromer, 1967; Abdeen et al., 1981).

Интересной особенностью аммониевых представителей α -модификаций квасцов является наличие двух структурных моделей, различающихся положением катиона аммония (табл. 1). Согласно одной из них, атом N катиона NH_4^+ расположен в позиции 4b (Cromer, Kay, 1967) с координатами $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; локальная симметрия этой позиции — S_6 . Согласно второй модели (Abdeen et al., 1981), атом N расположен в частной позиции 8c с координатами 0.507, 0.507, 0.507; локальная симметрия позиции — C_3 . Альтернативные данные по расположению атома N и его локальному окружению могут быть получены при

Таблица 1

Кристаллографические характеристики чермигита, годовиковита и миллозевичита
Crystallographic data for tschermigite, godovikovite, and millosevichite

Минерал	Чермигит ^a	Чермигит ^b	Годовиковит	Миллозевичит
Химическая формула	$(\text{ND}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{D}_2\text{O})_{12}$ ^b	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Сингония	Кубическая	Кубическая	Гексагональная	Гексагональная
Пространственная группа	$P\bar{a}3$	$P\bar{a}3$	$P321$	$R\bar{3}$
a , Å	12.243(1)	12.248(1)	4.75(1)	8.0246(4)
b , Å	$= a$	$= a$	$= a$	$= a$
c , Å	$= a$	$= a$	8.30(1)	21.3570(10)
Литературный источник	Cromer, Kay, 1967	Abdeen et al., 1981	Щербакова и др., 1988	Dahmen, Gruehn, 1993

Примечание. ^a — атом N в позиции 4c, ^b — атом N в позиции 8b, ^b — D — дейтерий.

анализе ИК-спектра с помощью фактор-группового анализа, как проделано в настоящей работе.

Помимо исследования кристаллических структур квасцов при комнатных условиях есть определенный интерес к их поведению при повышенных и пониженных температурах. Так, выполнено исследование термического разложения (методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа) синтетического аналога чермигита в температурном интервале 25—1100 °С с целью уточнения этапов разложения чермигита и его более высокотемпературных продуктов (López-Beseiro et al., 2011). Изучена динамика кристаллической решетки алюмокалиевых (Ballirano, 2015a) и алюморубидиевых (Ballirano, 2015b) квасцов при повышении температуры, рассчитаны их коэффициенты термического расширения, показан некоторый рост разупорядоченности сульфат-иона, предшествующий плавлению исследуемых веществ.

Целью настоящей работы было описание находки чермигита и изучение следующих аспектов его кристаллохимии: а) высокотемпературная трансформация минерала, связанная с дегидратацией и деаммонизацией, а также динамика кристаллических структур при повышенных температурах; б) описание некоторых особенностей ИК-спектра минерала, связанных с локальным окружением аммония в кристаллической структуре.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы. Образцы чермигита, исследованные в настоящей работе, были отобраны с активных участков термальных полей, расположенных в районе вулканов Камбальный и Кошелевский (Южная Камчатка, Россия), в ходе полевых работ лаборатории геотермии в 2014, 2016 и 2017 годах. Отбор проб низкотемпературных солей производился с поверхности прогретых грунтов (рис. 2) и участков, расположенных вблизи парогазовых струй. Температура грунтов, с которых были отобраны образцы, как правило, составляла 50—60 °С. При дальнейшем лабораторном изучении минерального состава отобранных

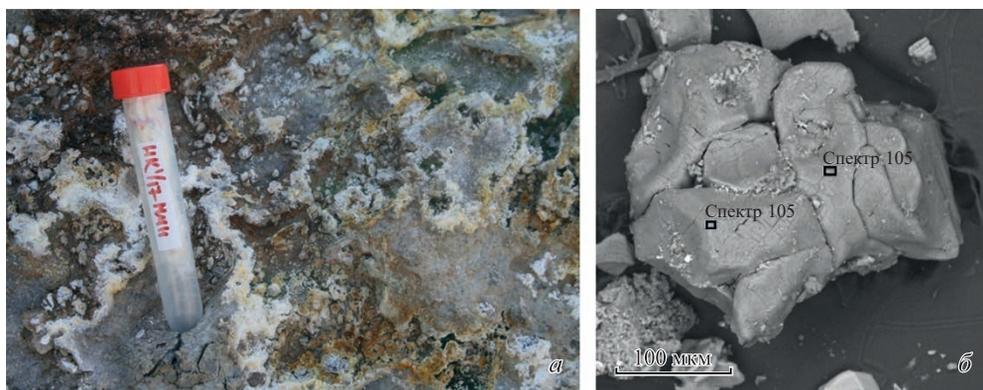


Рис. 2. Чермигит.

a — минералы выцветов с участка Нижне-Кошелевского термального поля (Южная Камчатка, Россия), ширина колбы — 1.8 см; *б* — изображение в обратнорассеянных электронах.

Fig. 2. Tschermigite: *a* — efflorescence from Nizhne-Koshelevsky geothermal field (Southern Kamchatka), width of flask — 1.8 cm; *б* — BSE-image.

Таблица 2

Химический состав чермигита
Chemical composition of tschermigite

	Мас. %	Стандарт
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.59*	BN (N)
Na_2O	0.21	Na-содержащий санидин (K, Na)
K_2O	0.21	
Al_2O_3	10.94	Al_2O_3 (Al)
SO_3	34.93	ZnS (S)
$\text{H}_2\text{O}_{\text{расч}}$	47.12	Fe_2O_3 (O)
Сумма	100.00	
Коэффициент в формуле рассчитан на $\text{S} + \text{Al} = 3$		
NH_4	1.16*	
K	0.02	
Na	0.02	
Al	1.00	
S	2.00	
H_2O	12	

Примечание. * Содержание азота завышено, что связано со сложностью определения содержания азота методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

проб были обнаружены многочисленные находки чермигита. Таким образом, он является наиболее распространенным аммониевым минералом термальных полей Южной Камчатки. Чермигит зачастую представлен тонкодисперсным материалом (рис. 2), иногда встречается в виде прозрачных бесцветных агрегатов, реже в виде ограненных бесцветных кристаллов.

Общие данные по геологическому и геофизическому строению термальных полей, а также их геохимические особенности отражены в работах (Калачева и др., 2016; Рычагов и др., 2012, 2014, 2017; Феофилактов и др., 2017; Zhitova et al., 2018).

Идентификация исследуемого минерала. В первую очередь было выполнено исследование выцветов термальных полей Южной Камчатки методом рентгенофазового анализа с использованием настольного порошкового дифрактометра Bruker «D2 Phaser» (излучение CoK_α , геометрия Брэгга—Брентано). В ходе работы были выявлены мономинеральные пробы, представленные предположительно чермигитом (или другим изоструктурным минералом).

Определение химического состава исследуемого минерала было выполнено с использованием электронного микроскопа Tescan Vega 3 и обработано с использованием программного обеспечения AZtec (стандарты даны в табл. 2). Исследование проводилось на неполированных зернах, выложенных на углеродный скотч и напыленных углеродом. Накопление энергодисперсионных спектров проводилось с горизонтально ориентированных площадок.

Высокотемпературная терморентгенография. Высокотемпературная съемка чермигита проводилась на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение CuK_α), оснащенного высокотемпературной камерой. Образец растирался в ступке с добавлением гексана и выкладывался на платиновую подложку. Исследование проводилось в интервале температур от 25 до 620 °C; шаг составил 10 °C в температурном интервале 30—400 °C и 20 °C

Параметры элементарной ячейки чермигита, годовиковита и миллозевичита при различных температурах

The unit-cell parameters of tschermigite, godovikovite and millosevichite refined at different temperatures

Чермигит ¹		Годовиковит ²			Миллозевичит ³		
T, °C	a, Å	T, °C	a, Å	c, Å	T, °C	a, Å	c, Å
23	12.269(3)	250	4.761(2)	8.395(5)	440	8.069(1)	21.124(5)
30	12.278(2)	260	4.760(2)	8.399(5)	460	8.072(1)	21.149(5)
40	12.276(4)	270	4.761(2)	8.397(4)	480	8.073(1)	21.163(4)
50	12.284(2)	280	4.763(2)	8.397(4)	500	8.076(1)	21.174(5)
60	12.291(2)	290	4.766(2)	8.403(4)	520	8.080(1)	21.194(4)
		300	4.767(2)	8.404(4)	540	8.082(1)	21.192(4)
		310	4.765(2)	8.407(4)	560	8.087(1)	21.214(4)
		320	4.766(2)	8.408(5)	580	8.091(2)	21.227(5)
		330	4.767(2)	8.416(4)	600	8.091(2)	21.224(5)
		340	4.766(2)	8.421(5)	620	8.089(2)	21.235(5)
		350	4.768(2)	8.420(4)			
		360	4.769(2)	8.424(5)			
		370	4.769(2)	8.420(4)			
		380	4.769(2)	8.422(7)			
		390	4.770(2)	8.440(7)			

Примечание. ¹ $a = 12.258(4) + 0.53(1) \cdot T \cdot 10^{-3}$, $R^2 = 0.89$; ² $a = 4.744(2) + 0.067(7) \cdot T \cdot 10^{-3}$, $R^2 = 0.86$; $c = 8.32435(8) + 0.2(2) \cdot T \cdot 10^{-3}$, $R^2 = 0.90$; ³ $a = 8.009(5) + 0.136(1) \cdot T \cdot 10^{-3}$, $R^2 = 0.96$; $c = 20.88(1) + 0.593(2) \cdot T \cdot 10^{-3}$, $R^2 = 0.96$.

в интервале 400—620 °C. Рефлексы регистрировались в диапазоне угла 2θ от 5 до 75°. Параметры элементарной ячейки уточнялись для порошковых рентгенограмм всех полученных в эксперименте фаз. Для чермигита и годовиковита расчет проводился на основе положения рефлексов, а для миллозевичита было выполнено уточнение параметров элементарной ячейки методом Ритвельда с использованием пакета программ Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009) и модели ICSD-73249 (Dahmen, Gruehn, 1993). Основные кристаллографические характеристики исследуемых минералов даны в табл. 1. Уточненные при различных температурах параметры элементарной ячейки представлены в табл. 3. По результатам расчетов были построены графики зависимости параметров и объема элементарной ячейки от температуры. Коэффициенты тензора теплового расширения были определены с помощью программы DTC (Белоусов, Филатов, 2007; Бубнова и др., 2013), при помощи которой были также построены проекции поверхности тензоров на координатные плоскости.

Прокаливание квасцов. Порция синтетических алюмокалиевых квасцов (реактив квалификации «чистый для анализа») была прокалена в керамическом тигле в печи при температуре 150 °C.

Инфракрасная спектроскопия. Инфракрасные спектры были записаны на ИК-спектрофотометре IR Shimadzu с преобразованием Фурье в диапазоне волновых чисел 400—4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Образцы для исследования были растерты в агатовой ступке с добавлением KBr и спрессованы в таблетки. В качестве эталона была использована таблетка, изготовленная из

чистого KBr. Для проведения сравнительной характеристики ИК-спектр также был получен с синтетических алюмокалиевых квасцов (реактив квалификации «чистый для анализа»).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минеральная принадлежность. Согласно рентгенофазовому анализу исследуемый минерал принадлежит к группе квасцов. Химический состав исследуемого минерала представлен в табл. 2. Расчет химической формулы производился на основе суммы $Al + S = 3$, при этом отношение Al/S очень близко к идеальной формуле чермигита; содержание азота несколько завышено, что связано со сложностью определения содержания азота методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В позиции азота содержится незначительное количество K и Na. Содержание воды рассчитано с учетом стехиометрии квасцов. Таким образом, минеральная принадлежность исследуемого образца определена взаимодополняющими методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа.

Высокотемпературная терморентгенография. Записанные рентгенограммы представлены на сводном рис. 3, графики зависимости параметров элементарной ячейки от температуры показаны на рис. 4. Рефлексы чермигита регистрируются на рентгенограммах, записанных в интервале температур 23—60 °C; в интервале температур 70—200 °C рефлексы отсутствуют полностью (присутствуют только рефлексы подложки); начиная с температуры 210 °C прослеживается слабое появление рефлексов новой фазы, интенсивность рефлексов которой растет до температуры 250 °C, данная фаза — аналог годовиковита $(NH_4)Al(SO_4)_2$ и стабильна до температуры 390 °C. С температуры 380 °C на рентгенограмме прослеживаются новые рефлексы, их интенсивность растет до температуры 420 °C, высокотемпературная фаза — аналог

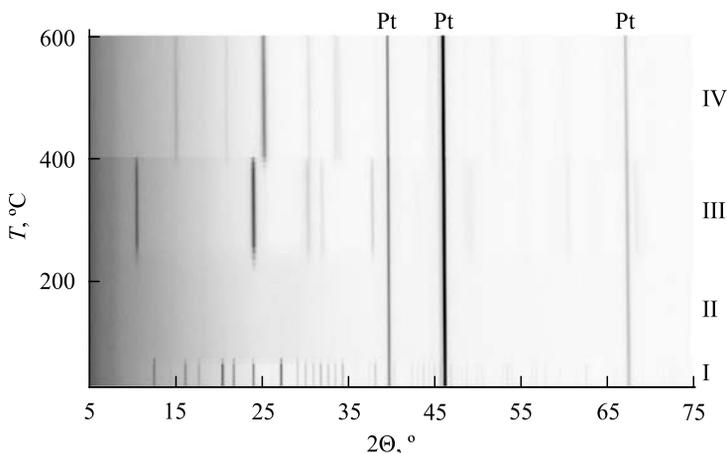


Рис. 3. Эволюция дифракционной картины с ростом температуры.

I — чермигит $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, II — рентгеноаморфная фаза (расплав, L), III — годовиковит $(NH_4)Al(SO_4)_2$ и IV — миллозевичит $Al_2(SO_4)_3$. Три рефлекса, наблюдаемых во всем температурном интервале, от Pt подложки.

Fig. 3. Evolution of the powder X-ray diffraction pattern with the temperature increase: I — tschermigite $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; II — X-ray amorphous phase (melt, L); III — godovikovite $(NH_4)Al(SO_4)_2$, and IV — millosevichite $Al_2(SO_4)_3$. Three reflections observed in the whole temperature range originate from the Pt sample holder.

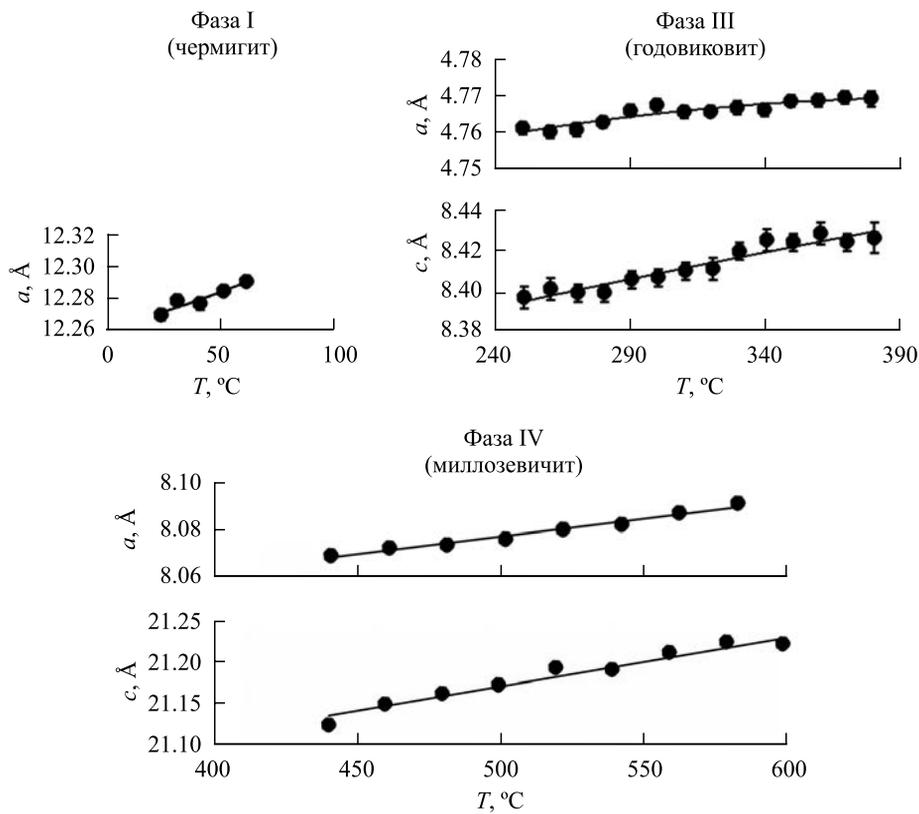


Рис. 4. Зависимости параметров элементарной ячейки чермигита (I), годовиковита (III) и миллозевичита (IV) от температуры.

Fig. 4. Temperature dependences of unit-cell parameters for tschermigite (I), godovikovite (III) and millosevichite (IV).

миллозевичита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Последовательность превращений чермигита при повышении температуры в целом описывается схемой: чермигит \rightarrow рентгено-аморфная фаза \rightarrow годовиковит \rightarrow миллозевичит.

Зависимости параметров элементарной ячейки были аппроксимированы уравнениями первого порядка (аппроксимация второго порядка показала практически идентичные с аппроксимацией первого порядка коэффициенты детерминации, R ; следовательно, аппроксимация второго порядка была принята нецелесообразной).

Прокаливание синтетических алюмокалиевых квасцов в печи при $T = 150$ °C показало образование расплава уже через 20 мин прогрева. На основании этого температурный интервал 70—200 °C, в котором, согласно рентгенографии, отсутствовали рефлексы каких-либо фаз, далее отнесен к расплаву.

ИК-спектроскопия. Полученный для чермигита ИК-спектр представлен на рис. 5, где для сравнения также приведен спектр алюмокалиевых квасцов. В целом полученные в работе спектры схожи с ранее опубликованными (Чукапов, 2014). В табл. 4 приведено отнесение полос поглощения ИК-спектра чермигита. Основное отличие в ИК-спектрах чермигита и алюмокалиевого квасца заключается в наличии у чермигита полос поглощения, относящихся к аммоний-иону (рис. 5).

Полосы поглощения на ИК-спектре чермигита
 IR bands of tschermigite

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полосы	
	Колебание, симметрия	Структурный фрагмент
3380	ν_1	[H ₂ O] ¹
3210	$\nu_3, 3T_u + T_g$	[NH ₄ ⁺]
3095	$\nu_1, A_g + T_g + A_u + T_u$	[NH ₄ ⁺]
2950	ν_1	[H ₂ O—Al] ²
	ν_3	[H ₂ O]
2480	ν_3	[H ₂ O—Al]
1456	$\nu_4, 3T_u + T_g;$	[NH ₄ ⁺]
1440—1443	$A_g + E_g + 3T_g + A_u + E_u + 3T_u$	
1400		
1098	$\nu_3, A_g + E_g + 3T_g + A_u + E_u + 3T_u$	[SO ₄]
1087 (плечо)		
918		$\delta(\text{Al}\cdots\text{OH})$
697	$\nu_3, A_u + E_u + 3T_u$	Al(H ₂ O) ₆
670		
611	$\nu_4, A_g + E_g + 3T_g + A_u + E_u + 3T_u$	[SO ₄]
598		
470	$\nu_2, E_u + E_g + 2T_u + 2T_g$	[SO ₄]

Примечание. ¹ — вода, координирующая M³⁺, ² — «внекаркасная» вода (связанная с сульфатными тетраэдрами посредством водородных связей).

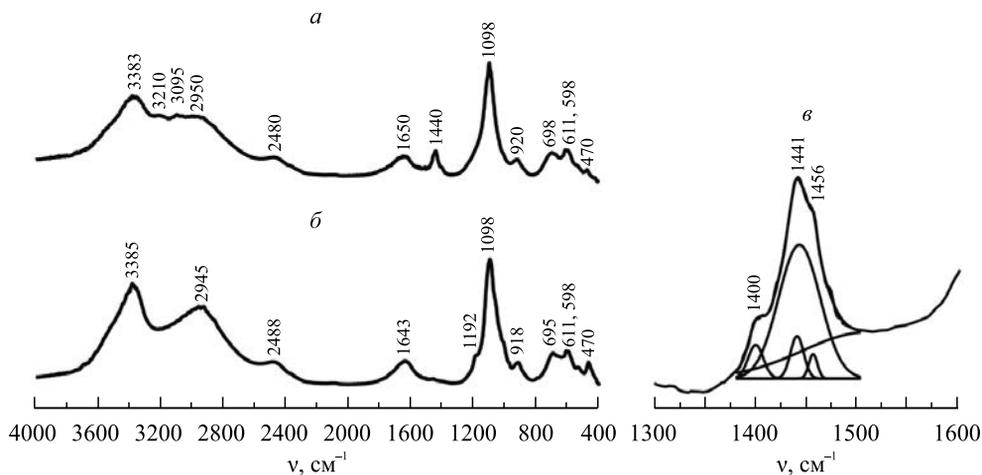


Рис. 5. ИК-спектры чермигита (а), алюмокалиевых квасцов (б) и разложение полосы поглощения ν_4 NH₄⁺ чермигита на гауссовы составляющие (в).

Fig. 5. IR spectrum of tschermigite (a), alum-alkali alums (b), and IR band (c) corresponding to ν_4 vibrations of NH₄⁺.

Далее предлагается решение структурной задачи о расположении атома N в кристаллической структуре чермита с помощью фактор-группового анализа (анализ позиционной симметрии) его ИК-спектра. Стоит отметить, спектроскопически различить аммоний-ион с локальным окружением S_6 (атом N в 4b) и окружением C_3 (атом N в 8c) возможно.

Рассмотрим случай, когда аммоний-ион расположен в позиции 4b (Cromer, Kay, 1967), тогда внутренние колебания аммония преобразуются по следующим неприводимым представлениям:

$$\Gamma(\text{NH}_4^+) = A_g + E_g + 3T_g + 2A_u + 2E_u + 6T_u.$$

При этом в инфракрасном спектре активны колебания T_u , а в спектре комбинационного рассеяния (КР) активны колебания типов A_g, E_g, T_g . У изолированного катиона аммония, имеющего форму тетраэдра, четыре собственных колебания, $A_1 (v_1), E (v_2), T_2 (v_3, v_4)$ из них в ИК-спектре активны v_3 и v_4 . Эти колебания преобразуются по следующим неприводимым представлениям (для ИК-спектров): v_3 и $v_4 \rightarrow 3T_u + T_g$; таким образом, в ИК-спектре должны наблюдаться только две полосы: v_3 и v_4 , расположенные около 1400 и 3150 см^{-1} .

Если же аммоний-ион расположен в позиции 8c (Abdeen et al., 1981), то колебания аммония расщепляются по следующей схеме: v_1 (КР, ИК) $\rightarrow A_g + A_u + T_g + T_u$, v_2 (КР, ИК) $\rightarrow E_g + 2T_g + E_u + 2T_u$, v_3 и v_4 (КР, ИК) $\rightarrow A_g + E_g + 3T_g + A_u + E_u + 3T_u$. Следовательно, все четыре полосы (v_1, v_2, v_3 и v_4) становятся активны в ИК-спектре. Для изолированного катиона NH_4^+ собственные частоты следующие: $v_1 = 3040, v_2 = 1680, v_3 = 3145, v_4 = 1400 \text{ см}^{-1}$ (Накамото, 1991). Исходя из этих значений сделана интерпретация полос на ИК-спектре чермита (табл. 3).

В полученном ИК-спектре чермита обнаруживается расщепление полосы v_3 , расположенной около 1430 см^{-1} (относится к аммоний-иону); так, на рис. 5, в данная полоса разложена на три компоненты: 1400, 1441 и 1456 см^{-1} , что, согласно теоретическим выкладкам, приведенным выше, соответствует структурной модели А. М. Абдина с соавторами (1991). В дополнение к этому на ИК-спектре чермита прослеживается широкая и интенсивная полоса около 3100 см^{-1} , отсутствующая на ИК-спектре алюмокалиевых квасцов. Эта полоса частично перекрывается с полосами поглощения воды и может быть описана несколькими широкими гауссовыми компонентами. Логично заключить, что данная полоса отвечает колебаниям $v_1 \text{ NH}_4^+$, которые опять же активны только в модели А. М. Абдина с соавторами (1991). Таким образом, при отсутствии смещения катиона NH_4^+ из позиции 4b в позицию 8c полоса v_1 отсутствовала бы, так как неактивна в ИК-спектре.

Исходя из положения (волновых чисел) полос, относящихся к O—H колебаниям (табл. 4), можно рассчитать расстояния между атомами кислорода ($d_{\text{O}\cdots\text{O}}$), используя уравнение (Libowitzky, 1999):

$$\nu = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-d}{0.1321}\right),$$

полученные расстояния составляют около 2.80 Å для полосы 3380 см^{-1} и 2.65 Å для полосы в области 2950 см^{-1} .

ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение чермигита с повышением температуры. При повышении температуры чермигит стабилен до 60—70 °С, после чего происходит его плавление. Исследование калиевого (Ballirano, 2015a) и рубидиевого аналогов (Ballirano, 2015b) чермигита показало достаточно близкие (принимая во внимание разницу в кинетике нагрева) температуры плавления, равные 82 и 86 °С. Ранее выполненное исследование термической стабильности синтетического аналога чермигита (López-Beseiro et al., 2011) показало, что его дегидратация (потеря массы) идет в температурном интервале 25—300 °С. Согласно исследованию Дж. Лопез-Бесеиро с соавторами (2011), чермигит плавится инконгруентно (с распадом), что приводит к образованию годовиковита: $[(\text{NH}_4)_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}] \rightarrow [(\text{NH}_4)_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2] + 12\text{H}_2\text{O}$. Авторам такая запись представляется не вполне корректной, поскольку, по данным терморентгенографии, между чермигитом и годовиковитом существует достаточно широкий температурный интервал (70—200 °С), в котором рефлексy на рентгенограммах полностью отсутствуют, прокаливание квасцов показало, что данный интервал соответствует расплаву. Этот факт, а также справочные данные о растворимости квасцов указывают на конгруэнтное плавление чермигита в температурном интервале 70—200 °С. На рис. 6 схематично показаны фазовые отношения в квазибинарной системе $(\text{NH}_4)_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{O}$, линия ликвидуса построена по данным Ю. Ю. Лурье (1989). На рис. 6 видно, что плавление чермигита конгруэнтно, почти сразу после плавления расплав пересекает двухфазную область L (жидкость) $\sim V$ (пар), что отвечает постепенной дегидратации чермигита. В работе, посвященной термографии квасцов (López-Beseiro et al., 2011), этот температурный интервал отвечает постепенной потере массы. При температуре около 225 °С начинает выделяться годовиковит по равновесию $L \sim V \sim (\text{NH}_4)_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$.

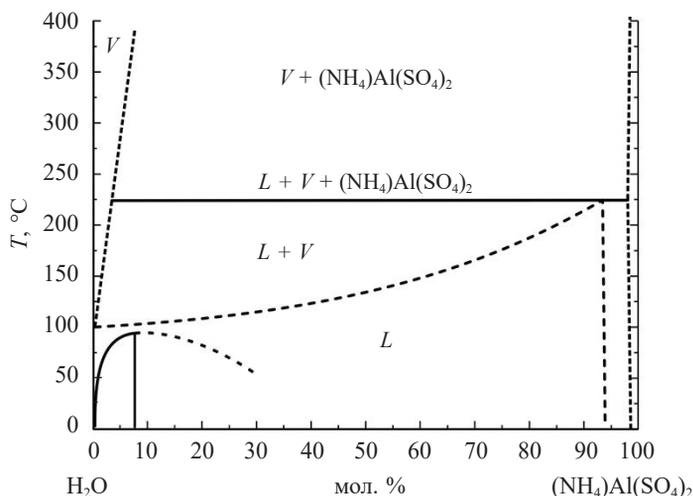


Рис. 6. Схема фазовых равновесий в системе $(\text{NH}_4)_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{O}$, где V — пар (линия показана условно), L — расплав. Примечание: на диаграмме не показана деаммонизация годовиковита с образованием миллозевичита.

Рис. 6. Phase equilibrium scheme in $(\text{NH}_4)_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{O}$ system, V — steam, L — melt. Note: deammonization of godovikovite to millosevichite is not shown.

Интересно, что при изучении поведения синтетического аналога алуногена $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.6\text{H}_2\text{O}$ при повышенной температуре также прослеживался широкий температурный интервал (80—250 °C), в котором рефлексы на рентгенограмме отсутствовали (Kahlenberg et al., 2016). Стоит отметить, что на термальных полях чермигит зачастую встречается в тесной ассоциации с алуногеном и, по всей видимости, алуноген испытывает плавление подобно чермигиту, так как температуры плавления близки: 70—80 °C для алуногена и 60—70 °C для чермигита. Поскольку чермигит имеет кубическую сингонию, его термическое расширение изотропно, $\alpha = 43(9) \cdot 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Поведение годовиковита с повышением температуры. Годовиковит изначально был описан как минерал, формирующийся на более прогретых участках сульфатных кор, образующихся в результате сернокислотного разложения обломочного материала терриконов угольных шахт (Щербакова и др., 1982). Помимо этого, минерал также описан в кратере Ла Фосса, вулкан Вулкано, Италия (Campostini et al., 2010).

Полученный в работе температурный интервал стабильности годовиковита (250—390 °C) хорошо согласуется с температурами, характерными для геологических обстановок, указанных выше, а также с температурой образования К-аналога годовиковита — стеклита $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, которая была оценена как ~340 °C (Murashko et al., 2013). Помимо этого, можно заключить, что находки годовиковита не ожидаются на термальных полях Южной Камчатки, поскольку температуры на них редко превышают 100 °C.

Годовиковит имеет слоистую кристаллическую структуру (Boujelbem et al., 2008), его термическое расширение анизотропно (рис. 7): $\alpha_a = 14(2)$, $\alpha_c = 33(3)$, $\alpha_v = 61(4)$, $\times 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что соответствует современным представлениям о по-

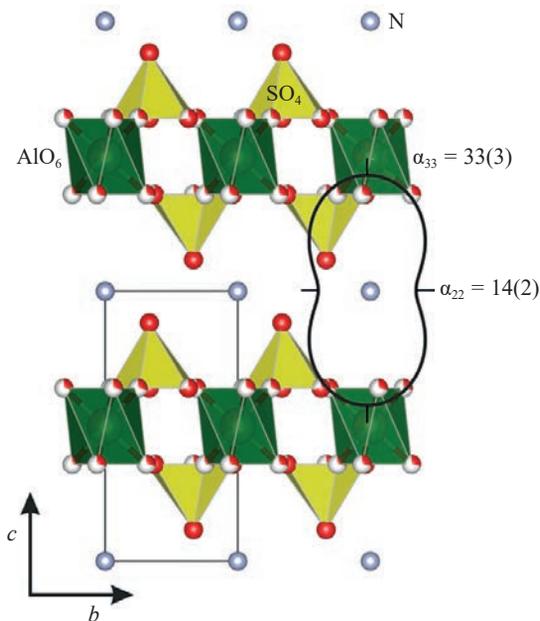


Рис. 7. Кристаллическая структура годовиковита и проекция фигуры его термического расширения с коэффициентами термического расширения ($\alpha \cdot 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Fig. 7. The crystal structure of godovikovite and projection of its thermal expansion figure. α — thermal expansion coefficient ($\times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

ведении слоистых структур, где максимальный коэффициент соответствует направлению слоистости.

Поведение миллозевичита с повышением температуры. Годовиковит достаточно резко переходит в миллозевичит при температуре 380—390 °С, которая, по всей видимости, соответствует температуре выхода аммония из кристаллической структуры (деаммонизация). В процессе нашего эксперимента температура разложения миллозевичита на Al_2O_3 и SO_2 не была достигнута, но она известна и составляет ~838 °С (López-Becceiro et al., 2011). Анализ данных, представленных в работе по термическому поведению алуногена (Kahlenberg et al., 2016), показывает, что при отсутствии в системе аммония миллозевичит может образовываться и при более низкой температуре (250 °С) за счет дегидратации алуногена. Кристаллическая структура миллозевичита (Dahmen, Gruehn, 1993) состоит из октаэдров AlO_6 , связанных по вершинам с тетраэдрами SO_4 в трехмерную структуру, в которой каждый кислород связан с одним Al и одной S (Christidis, Rentzeperis, 1976). Коэффициенты термического расширения составляют в плоскости (110), $\alpha_a = 17(1) \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и вдоль z , $\alpha_c = 28.0(1) \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Предполагаемые особенности образования чермигита, годовиковита и миллозевичита. Интересно, что все три минерала: чермигит, годовиковит и миллозевичит образуются в вулканически активных обстановках. Из нашего исследования можно заключить, что чермигит и годовиковит кристаллизуются в практически идентичных локальных геохимических условиях, но при разных температурах. Однако годовиковит и миллозевичит могут кристаллизоваться в одинаковом температурном режиме, но в локально разных геохимических обстановках, отличающихся наличием/отсутствием аммония. В этом свете несколько неожиданным может показаться то, что все три минерала обнаружены на одном геологическом объекте — вулкане Вулькано (Camprotoni et al., 2011). Стоит отметить, что чермигит и годовиковит образуются вокруг парогазовых струй, соответственно большую роль в их кристаллизации играет состав газовой фазы, которая и транспортирует аммоний. Миллозевичит же описан в гротах пещер, где участие газовой составляющей сводится к нулю.

Определенные в эксперименте температуры разложения чермигита ($> 60 \text{ } ^\circ\text{C}$) и годовиковита ($> 390 \text{ } ^\circ\text{C}$) являются приблизительными и могут несколько варьировать в зависимости от кинетики нагрева и, вероятно, влажности. Тем не менее между чермигитом и годовиковитом присутствует широкий температурный интервал (примерно 70—200 °С), соответствующий расплаву. При этом температура на поверхности термальных полей Южной Камчатки (связанных с вулканами Камбальный и Кошелевский) может достигать 100 °С, а на других термальных полях Камчатки известны и более высокие температуры. На основании наших неопубликованных данных по минеральному разнообразию термальных полей и литературных данных о температурах образования и стабильности минералов мы предполагаем, что в интервале температур 70—200 °С стабильны и образуются другие гидратированные сульфаты аммония и алюминия, например аммониаунит $(\text{NH}_4)\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ [температура стабильности алунита определена как ~225 °С (Frost, Wain, 2008)]. Наше предположение косвенно подтверждается существованием такого минерала, как хайзингит-(Al) $(\text{NH}_4)_9\text{Al}_3(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который, так же как чермигит и годовиковит, относится к гидратированным сульфатам аммония и алюминия, но является очень редким видом. По предположению авторов (Kampf

et al., 2016) редкость находок хайзингита-(Al) и тот факт, что он не был синтезирован, свидетельствуют об узком температурном интервале его образования. Хайзингит-(Al) образуется в результате природного горения сланцев, когда температуры на поверхности составляют от 204 до 260 °С (Kampf et al., 2016).

Таким образом, на термальных полях чермигит может быть широко распространен в условиях прогретых грунтов (до ~60—70 °С). Находки годовиковита ожидаются при температурах около или выше 200 °С. Промежуточные температуры (70—200 °С) предположительно могут соответствовать интервалу стабильности и образования аммониаалунита, а также аммониевых сульфатов другого состава (не только гидратированных сульфатов аммония и алюминия).

ИК-спектроскопия. При анализе полос ИК-спектра чермигита, относящихся к аммоний-иону, показано, что расщепление полосы в области 1400—1460 см⁻¹ и присутствие на спектре чермигита полосы около 3095 см⁻¹, отсутствующей у алюмокалиевых квасцов, свидетельствует о частичном смещении катиона NH₄⁺ из позиции 4b в позицию 8c.

В структуре квасцов можно выделить два типа молекул воды: 1) координирующая M³⁺ и 2) «внекаркасная», связанная с сульфатными группами водородными связями. Согласно расчетам расстояний $d_{O...O}$, полоса поглощения около 3380 см⁻¹ ($d_{O...O} \approx 2.80$ Å) относится к «внекаркасной» воде, поскольку расчетное значение близко к экспериментально полученным [расстояния между атомом кислорода молекулы воды и атомом кислорода сульфатного тетраэдра составляют 2.77—2.83 Å (Cromer, Kay, 1967; Abdeen et al., 1981)]. Расстояние, рассчитанное с учетом положения полосы поглощения 2950 см⁻¹ ($d_{O...O} \approx 2.65$ Å), хорошо согласуется с расстояниями между атомами кислорода в октаэдре Al(H₂O)₆, которые составляют 2.62—2.70 Å (Cromer, Kay, 1967; Abdeen et al., 1981).

ВЫВОДЫ

1. Изучено термическое превращение чермигита термальных полей Южной Камчатки, которое происходит следующим образом: чермигит (23—60 °С) → расплав (70—200 °С) → годовиковит (210—390 °С) → миллозевичит (380—>620 °С).

2. Получены данные по динамике кристаллической решетки чермигита, годовиковита и миллозевичита. Термическое поведение чермигита изотропно, поскольку минерал имеет кубическую сингонию, $\alpha = 43(9) \cdot 10^{-6}$, °С⁻¹. Термическое поведение годовиковита и миллозевичита анизотропно, коэффициенты термического расширения годовиковита: $\alpha_a = 14(2)$, $\alpha_c = 33(3)$, $\alpha_v = 61(4)$, $\times 10^{-6}$, °С⁻¹, и миллозевичита: $\alpha_a = 17(1)$ °С⁻¹ и $\alpha_c = 28.0(1)$ °С⁻¹.

3. Для аммоний-иона характерно по крайней мере частичное смещение из позиции 4b в позицию 8c согласно анализу полос на ИК-спектре (расщепление полосы в области 1400—1460 см⁻¹ и активация в области 3095 см⁻¹).

4. Полоса на ИК-спектре в области 2950 см⁻¹ отнесена к воде, координирующей алюминий Al(H₂O)₆; а полоса 3380 см⁻¹ отнесена к «внекаркасной» воде по сопоставлению расстояний между атомами кислорода, рассчитанных по положению полос ИК-спектров, с ранее опубликованными межатомными расстояниями структурных моделей.

Авторы выражают благодарность рецензенту. Исследование выполнено на оборудовании Института вулканологии ДВО РАН (в рамках НИР № 0282-2016-0001) и Ресурсного Центра СПбГУ (в рамках проекта гранта Президента РФ для ведущих научных школ № НШ-3079.2018.5).

Список литературы

- Белоусов Р. И., Филатов С. К. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах // ФХС. **2007**. Т. 33. № 3. С. 377—382.
- Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (THETA TO TENSOR — TTT) // ФХС. **2013**. Т. 39. № 3. С. 347—350.
- Калачева Е. Г., Рычагов С. Н., Королева Г. П., Нуждаев А. А. Геохимия парогидротерм Кашелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 3. С. 41—56.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, **1989**. 448 с.
- Мурашко М. Н., Пеков И. В., Кривовичев С. В., Чернятьева А. П., Япаскурт В. О., Задов А. Е., Зеленский М. Е. Стеклит $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$: находка на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия), установление статуса минерального вида и кристаллическая структура // ЗРМО. **2012**. № 1. С. 36—44.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, **1991**. 536 с.
- Нехорошев А. С. Гидротермальная деятельность района хребта Камбального на Южной Камчатке // Бюл. вулканологической станции. **1959**. № 28.
- Огородова А. С., Набоко С. И. Рассеянные элементы в современных гидротермально-измененных породах и минералах на примере термального поля группы Южно-Камбальных паровых струй и Паужетских гидротерм / Отчет отдела постмагматических процессов Института вулканологии, Петропавловск-Камчатский, **1971**. С. 1—41.
- Рычагов С. Н., Давлетбаев Р. Г., Ковина О. В., Сергеева А. В., Соколов В. Н., Чернов М. С., Щегольков Ю. В. Миграция катионов в гидротермальных глинах: к вопросу о критериях металлонности газо-гидротермальных флюидов геотермальных месторождений Южной Камчатки // Вулканология и сейсмология. **2012**. № 4. С. 23—36.
- Рычагов С. Н., Нуждаев А. А., Степанов И. И. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы (Камчатка) // Геохимия. **2014**. № 2. С. 145—157.
- Рычагов С. Н., Сергеева А. В., Чернов М. С. Минеральные ассоциации основания толщи глин как индикаторы флюидного режима Паужетской гидротермальной системы (Камчатка) // Тихоокеанская геология. **2017**. Т. 36. № 6. С. 90—106.
- Феофилактов С. О., Рычагов С. Н., Букатов Ю. Ю., Нуждаев И. А., Нуждаев А. А. Новые данные о строении зоны разгрузки гидротерм в районе Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. **2017**. № 5. С. 36—50.
- Щербаклова Е. П., Баженова Л. Ф., Чесноков Б. В. Годовиковит — $\text{NH}_4(\text{Al,Fe})(\text{SO}_4)_2$ — новый аммонийсодержащий сульфат // ЗВМО. **1988**. № 2. С. 208—211.

References

- Abdeen A. M., Will G., Schäfer W., Kirfel A., Bargouth M. O., Recker K. X-ray and neutron diffraction study of alums. *Z. Krist.* **1981**. Vol. 157. P. 147—166.
- Ballirano P. Thermal behaviour of alum-(K) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ from *in situ* laboratory high-temperature powder X-ray diffraction data: thermal expansion and modelling of the sulfate orientational disorder. *Miner. Mag.* **2015a**. Vol. 79. N 1. P. 157—170.
- Ballirano P. Thermal behaviour of alum-(Rb) $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ from *in-situ* laboratory high-temperature X-ray powder diffraction data. *Periodico di Mineralogia*. **2015b**. Vol. 84. P. 233—246.
- Belousov R., Filatov S. Algorithm for calculating the thermal expansion tensor and constructing the thermal expansion diagram for crystals. *Glass Phys. Chem.* **2007**. Vol. 33. N 3. P. 271—275.
- Boujelbem M., Toumi M., Mhiri T. X-ray structure determination of $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$. *Annales de Chimie Science des Matériaux*. **2008**. Vol. 33. N 5. P. 379—386.

Bruker-AXS. Topas V4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe, Germany. **2009**.

Bubnova R. S., Firsova V. A., Filatov S. K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT). *Glass Phys. Chem.* **2013**. Vol. 39. N 3. P. 347—350.

Campostini I., Demartin F., Gramaccioli C. M. Vulcano: ein außergewöhnlicher Fundpunkt von neuen und seltenen Mineralien. *Mineralien-Welt*. **2010**. Vol. 21. P. 40—57.

Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C. M., Russo M. Vulcano — Tre secoli di mineralogia. AMI-Associazione Micromineralogica Italiana, Cremona, **2011**. P. 344.

Christidis P. C., Rentzeperis P. J. The crystal structure of rhombohedral $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. *Z. Krist.* **1976**. Vol. 144. P. 341—152.

Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: extended library. In: *Springer Geochemistry. Mineralogy*. Springer, Netherlands, Dordrecht, **2014**. P. 1726.

Cromer D. T., Kay M. I. Refinement of the alum structures IV. Neutron diffraction study of deuterated ammonium alum, $\text{ND}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{D}_2\text{O})_{12}$, an alpha-Alum. *Acta Cryst.* **1967**. Vol. 22. P. 800—805.

Dahmen T., Gruehn R. Beiträge zum thermischen Verhalten von Sulfaten. IX. Einkristallstrukturverfeinerung der metall(III)-sulfate $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. *Z. Krist.* **1993**. Vol. 204. P. 57—65.

Feofilaktov S. O., Rychagov S. N., Bukatov Y. Y., Nuzhdaev I. A., Nuzhdaev A. A. New evidence relating to the structure of the zone of hydrothermal discharges in the East Pauzhetka thermal field, Kamchatka. *J. Volcanol. Seismolog.* **2017**. Vol. 5. P. 353—366.

Frost R. L., Wain D. A thermogravimetric and infrared emission spectroscopic study of alunite. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. **2008**. Vol. 91. P. 267—274.

Hawthorne F. C. H., Krivovichev S. V., Burns P. C. The crystal chemistry of sulfate minerals. *Rev. Miner. Geochem.* **2000**. Vol. 40. N 1. P. 1—112.

Hazen R. M., Grew E. S., Origlieri M. J., Downs R. T. On the mineralogy of the «Anthropocene Epoch». *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 595—611.

Kahlenberg V., Braun D. E., Krüger H., Schmidmair D., Orlova M. Temperature- and moisture-dependent studies on alunogen and the crystal structure of meta-alunigen determined from laboratory powder diffraction data. *Physi. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 95—107.

Kalacheva E. G., Rychagov S. N., Nuzhdaev A. A., Koroleva G. P. The geochemistry of steam hydrothermal occurrences in the Koshelev volcanic massif, southern Kamchatka. *J. Volcanol. Seismolog.* **2016**. Vol. 10. P. 188—202.

Kampf A. R., Richards R. P., Nash B. P., Murowchick J. B., Rakovan J. F. Carlstonite, $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}^{3+}_2\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and huizingite-(Al), $(\text{NH}_4)_9\text{Al}_3(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, two new minerals from a natural fire in oil-bearing shale near Milan, Ohio. *Amer. Miner.* **2016**. Vol. 101. P. 2095—2107.

Larson A. C., Cromer D. T. Refinement of alum structures. III. X-ray study of α alum, K, Rb and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **1967**. Vol. 22. P. 793—800.

Libowitzky E. Correlation of O—H stretching frequencies and O—H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh. Chem.* **1999**. Vol. 130. P. 1047—1059.

Lipson H. The relation between the alum structures. *Proc. of the Royal Society of London, A*. **1935**. Vol. 151. P. 347—356.

López-Beceiro J., Pascual-Cosp J., Artiaga R., Tarrío-Saavedra J., Naya S. Thermal characterization of ammonium alum. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. **2011**. Vol. 104. P. 127—130.

Lurie Yu. Yu. Handbook of analytical chemistry. Moscow: Chemistry, **1989**. 448 p. (in Russian).

Murashko M. N., Pekov I. V., Krivovichev S. V., Chernyatseva A. P., Yapaskurt V. O., Zavadov A. E., Zelensky M. E. Steklite, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$: A finding at the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia, validating its status as a mineral species and crystal structure. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2012**. Vol. 1. P. 36—44 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2013**. Vol. 55. N 7. P. 594—600).

Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 6th Edition. Wiley, **2009**. 416 p.

Nekhoroshev A. S. Hydrothermal activity of Kambalny ridge, Southern Kamchatka. *Bull. of Volcanological station*. **1959**. Vol. 28. P. 23—33 (in Russian).

Ogorodova A. S., Naboko S. I. Trace elements in modern hydrothermally-altered rocks and minerals on the example of hydrothermal field (Yuzhno-Kambalny and Pauzhetskaya geothermal systems). *Rep. of the Institute of Volcanology, Department of postmagmatic processes*. Petropavlovsk-Kamchatsky, **1971**. P. 1—41 (in Russian).

Parafiniuk J., Kruszewski L. Ammonium minerals from burning coal-dumps of the Upper Silesian coal basin (Poland). *Geol. Q.* **2009**. Vol. 53. P. 341—356.

Rychagov S. N., Davletbaev R. G., Kovina O. V., Sergeeva A. V., Sokolov V. N., Chernov M. S., Shchegol'kov Yu. V. Cation migration in hydrothermal clays: the problem of mineralization criteria in gas-hydrothermal fluids of hydrothermal fields in Southern Kamchatka. *J. Volcanol. Seismolog.* **2012**. Vol. 4. P. 230—242.

Rychagov S. N., Nuzhdaev A. A., Stepanov I. I. Mercury as an indicator of modern ore-forming gas-hydrothermal systems, Kamchatka. *Geochem. Int.* **2014**. Vol. 2. P. 131—143.

Rychagov S. N., Sergeeva A. V., Chernov M. S. Mineral associations of the clay basement as indicators of the hydrothermal system fluid regime. *Russ. J. Pacific Geol.* **2017**. Vol. 6. P. 90—106.

Shcherbakova Y. P., Bazhenova L. F., Chesnokov B. V. Godovikovite — $\text{NH}_4(\text{Al,Fe})(\text{SO}_4)_2$ a new ammonium-bearing sulfate. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1988**. Vol. 117. P. 208—211.

Shimobayashi N., Ohnishi M., Miura H. Ammonium sulfate minerals from Mikasa, Hokkaido, Japan: boussingaultite, godovikovite, efremovite and tschermigite. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2011**. Vol. 106. P. 158—163.

Stracher G. B., Prakash A., Schroender P., McCormack J., Zhang X., Dijk P. V., Blake D. New mineral occurrences and mineralization process: Wuda coal-fire gas vents of Inner Mongolia. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 1729—1739.

Zhitova E. S., Siidra O. I., Shilovskikh V. V., Belakovsky D. I., Nuzhdaev A. A., Ismagilova R. M. Ammoniovoltaite, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$, a new mineral from the Severo-Kambalny geothermal field, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 85. P. 1057—1077.

Поступила в редакцию
26 июня 2018 г.