

Колебательный спектр лейтонита $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4(H_2O)_2$ (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия)

Сергеева А.В.¹, Шаблинский А.П.², Назарова М.А.¹, Демина С.В.^{1,3}, Вергасова Л.П.¹, Филатов С.К.³, Философова Т.М.¹

Vibrational spectrum of leightonite $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4(H_2O)_2$ (Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia)

Sergeeva A.V.¹, Shablinsky A.P.², Nazarova M.A.¹, Demina S.V.^{1,3}, Vergasova L.P.¹, Filatov S.K.³, Filosofova T.M.¹

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

² *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург*

³ *Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург*

В работе исследован колебательный спектр лейтонита, обнаруженного в минеральных ассоциациях фумарол 2-го Конуса вулкана Толбачик, в ассоциации с ангидритом и калиохальцитом. На его спектре фиксируются полосы меди в квадратичной и октаэдрической координации, гидросульфата, гидроксония, помимо ожидаемых сульфатных полос. Богатая спектральная картина свидетельствует о протекании в кристаллах сложной системы протолитических равновесий.

Введение

Исследован инфракрасный спектр лейтонита, редкого сложного сульфата калия-кальция-меди $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4(H_2O)_2$. Лейтонит найден на Камчатке, на вулкане Толбачик, на втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого Трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) в 100 метрах от фумаролы Ядовитая. Исследование фумарольной минерализации действующего вулкана Толбачик существенно обогатило и расширило спектр минералов Земли, причем зачастую обнаруженные в фумаролах фазы являются довольно экзотическими. Лейтонит, являющийся тройным водным сульфатом калия, кальция и меди, впервые был обнаружен при исследовании сульфатной минерализации в Чили [2], на медном руднике Чукикамата, расположенном в Андах. Тем интереснее его находка в фумарольных ассоциациях вулкана Толбачик, поскольку расширяет спектр допустимых обстановок для этого минерала, а также уточняет информацию о минеральном разнообразии территории. Структура лейтонита решена в работе [1], и сходна со структурой полигалита $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Минералы кристаллизуются в различных пространственных группах симметрии: лейтонит в $C2/c$, а полигалит в $P-1$. В структуре лейтонита наблюдается замещение калия молекулами воды, в отличие от полигалита, где такого замещения нет. Когда калий замещен молекулой воды, то позиции меди перестают быть вакантными. Медь координирована четырьмя атомами кислорода в экваториальной плоскости и одной или двумя молекулами воды в апикальных вершинах, в зависимости от позиции. Поэтому целью настоящей работы было исследование инфракрасного спектра лейтонита для определения деталей кристаллической структуры и определения характерных полос поглощения.

Материалы и методы

Образцы были отобраны в полевой сезон 2021 года из фумарол 2-го Конуса БТТИ (извержение 1975 года). Минеральный состав был исследован методами рентгеновской дифрактометрии (XRD MAX 7000, Shimadzu) и инфракрасной спектроскопии (IRAffinity-1, Shimadzu), на базе Аналитического центра ИВиС ДВО РАН. Химический состав лейтонита изучен с использованием рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega3, оснащенный

энергодисперсионным детектором X-MAX-80 mm². Исследование выполнено при следующем режиме: U = 20 кВ, I = 0.730 нА, диаметр пучка 0.22 н. м.

Результаты и обсуждение

Лейтонит находится в ассоциации с калиохальцитом (Cu₂K(H₂O, OH)(SO₄)₂) и ангидритом (CaSO₄) (рис. 1), что является подтверждением его высокотемпературного происхождения, о чем свидетельствует наличие безводного сульфата кальция.

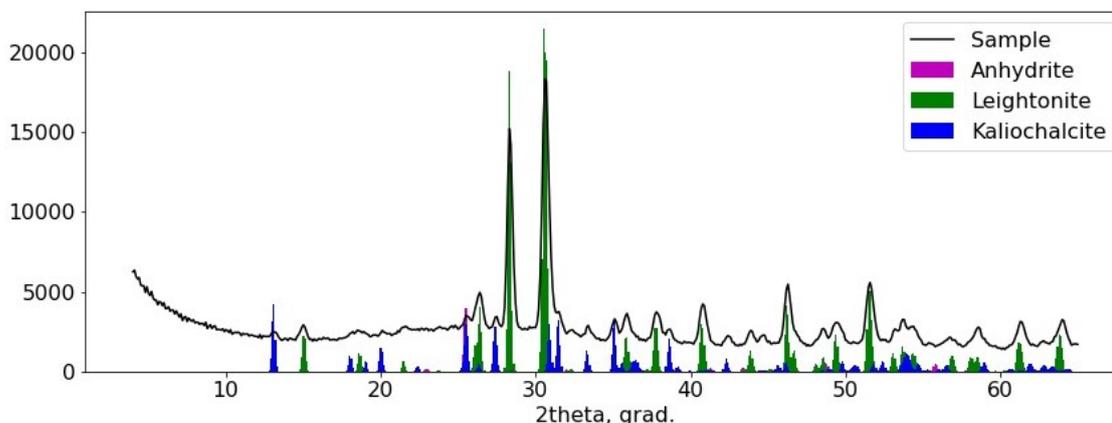


Рис. 1. Дифрактограмма лейтонитового образца с примесью калиохальцита и ангидрита (медный анод, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Эмпирическая формула минерала, рассчитанная на 16 атомов кислорода, составляет $K_{2.23}Ca_{2.02}Cu_{0.87}Al_{0.03}S_{3.98}O_{16} \cdot 2H_2O$.

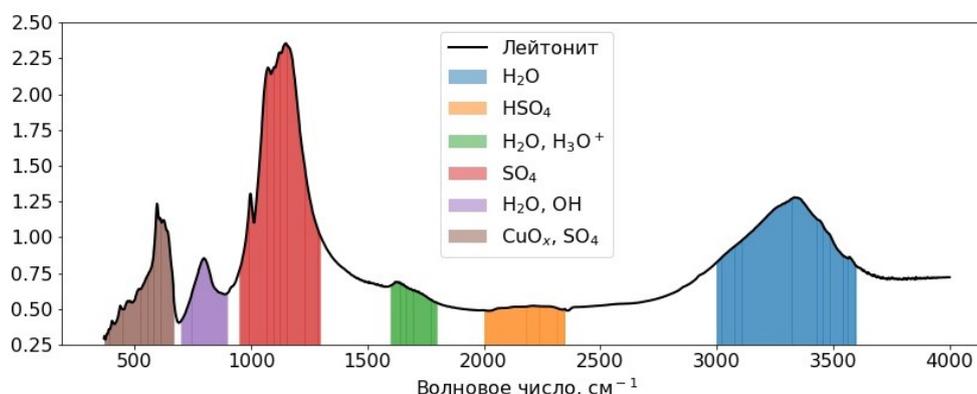


Рис. 2. Инфракрасный спектр лейтонита с выделенными областями поглощения различных структурных фрагментов.

Спектр лейтонитового образца содержит ряд полос сульфат-иона, координационных полиэдров меди, воды, отдельные слабые полосы отвечают колебаниям H_3O^+ и $[HO-SO_3]$ (рис. 2). Вода проявляет тенденцию к координации меди и частично депротонируется, что приводит к появлению фрагментов $Cu-OH$, которые наблюдаются на спектре в виде полос валентных колебаний $3576, 3324 \text{ см}^{-1}$, а также $3451, 3354 \text{ см}^{-1}$.

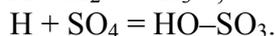
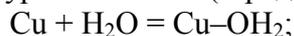
Валентные колебания молекул воды, координированных к меди и сравнительно свободных, проявляются в виде пиков $3451, 3354, 3264, 3054 \text{ см}^{-1}$. Либрации воды и деформационные колебания фрагментов $[Cu-OH \cdots O]$ расположены около $691, 789, 799, 595 \text{ см}^{-1}$. Депротонирование координированной воды приводит к появлению гидросульфата и гидроксония в структуре лейтонита.

Гидросульфатные полосы наблюдаются при частотах $2061, 2139, 2213, 2280 \text{ см}^{-1}$. Полоса гидроксония H_3O^+ проявлена в виде отчетливого плеча около 1698 см^{-1} , на фоне

полосы деформационного колебания воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ около 1630 см^{-1} . Медь находится в октаэдрическом окружении, но два атома кислорода, расположенные в апикальном положении, находятся на расстоянии, значительно превышающем расстояния до четырех экваториальных атомов O, вследствие чего на спектре наблюдается полоса 653 см^{-1} , характерная для квадратичной меди. Остальные полосы меди, 514 и 503 см^{-1} , встречаются на спектрах как октаэдрической, так и квадратичной меди.

Полосы поглощения сульфата демонстрируют разнообразие, связанное, скорее всего, с протонированием части сульфатных группировок. Отчетливо проявлена полоса полносимметричного колебания $\nu_1(\text{SO}_4)$ около 994 см^{-1} . Активность колебания $\nu_1(\text{SO}_4)$ в ИК-спектре связана с низкой локальной симметрией сульфата, с этим же фактором связано обилие выраженных полос поглощения $[\text{SO}_4]$. Полосы $\nu_3(\text{SO}_4)$ расположены около $1063, 1106, 1131, 1160 \text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания OH-группы, координированной к сере (гидросульфат), проявляются в виде серии полос поглощения в диапазоне $2300\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$. Их наличие свидетельствует о сложной системе динамических равновесий в кристалле лейтонита. По всей видимости, молекулы воды депротонируются и протон атакует сульфатные кислороды. Ниже представлены несколько независимых уравнений процессов, которые в совокупности приводят к появлению гидроксония, OH-групп и гидросульфата в структуре лейтонита (заряды для простоты опущены):



Заключение

Лейтонит можно считать продуктом реакции между калиохальцитом $\text{Cu}_2\text{K}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})(\text{SO}_4)_2$ и ангидритом в кислой среде по схеме: $\text{Cu}_2\text{K}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})(\text{SO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4 + [\text{H}^+] = \text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Малое относительное содержание воды и кислая среда отвечают fumarольным обстановкам, для которых характерны высокие температуры и эманации кислых газов. Источником кальция можно считать вмещающие породы, разрушающиеся под действием fumarольных газов, в составе которых присутствуют кислотные серные соединения и хлороводород.

Спектральная картина лейтонита раскрывает сложную систему динамических равновесий в кристалле, связанную с миграцией протона от координированных к меди молекул воды. Протон атакует как другие молекулы воды, так и сульфатные группировки, причем в первом случае происходит образование гидроксония, а во втором – гидросульфата. Есть вероятность, что гидроксоний может замещать калий в кристалле лейтонита, а после миграции протона в позиции остается молекула воды, что приводит к любопытному замещению $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+$, которое можно представить, как последовательность процессов: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.

Октаэдрическая координация меди в лейтоните, в результате искажения длин связей Cu–O так, что два апикальных кислорода удалены сильнее, чем остальные атомы O, трансформируется в квадратичную, что выявляется на спектре в виде появления полосы около 653 см^{-1} .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 18-29-12106.

Список литературы

1. *Menchetti S., Bindi L., Bonazzi P., Olmi F.* Disordered distribution of Cu in the crystal structure of leightonite, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *American Mineralogist*. 2002. V. 87. № 5-6. P. 721-725.
2. *Palache C.* Leightonite, a new sulphate of Copper from Chile // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1938. V. 23. № 1. P. 34-37.