

А.В. ВОЛОШИН, Я.А. ПАХОМОВСКИЙ, В.И. СТЕПАНОВ,  
Л.В. БУЛГАК, Ю.П. МЕНЬШИКОВ

• ГЕРХАРДИТ, ЛИКАЗИТ И СПЕРТИНИИТ  
ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ХАЛЬКОЗИНОВЫХ РУД ДЖЕЗКАЗГАНА  
(первые находки в СССР)

При сборе образцов для коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана на Ащи-Спасском карьере Джезказганского месторождения в 1984 г. В.И. Степановым, Л.В. Булгаком и М.А. Терентьевым была обнаружена ассоциация низкотемпературных гидротермальных или гипергенных минералов, развивающихся по трещинам в массивных халькозиновых рудах и малорудных песчаниках. Минералы образовывали корки и пленки голубого, синего и зеленого цвета преимущественно по трещинам горизонтальной отдельности. Диагностика и исследование минералов выявленной ассоциации выполнены в Геологическом институте Кольского филиала АН СССР, их результаты являются материалом настоящей статьи.

Ассоциация гипергенных минералов представлена очень редкими, ранее не известными в СССР нитратами меди (герхардит и ликазит) и гидроксидом меди (спертиниит).

Ликазит, впервые описанный как темно-голубой минерал из Ликази (Заир) в 1955 г. [8] и в 1973 г. повторно найденный там же [4], представлялся как нитрат-фосфат меди  $Cu_{12}(OH)_{14}(NO_3)_4(PO_4)_2$ . Структурные исследования (проведенные, по-видимому, недостаточно тщательно), изложенные в работе [3], определили формулу мине-

Т а б л и ц а 1  
Межплоскостные расстояния ликазита (в Å)

Джезказган		Ликази (Заир) [4]			Джезказган		Ликази (Заир) [4]				
<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>		
8	11	8	10,8	002	6	2,52	4	2,518	018		
		1	6,4	011			3	2,273	019		
10	5,7	10	5,75	100	7	2,20	1	2,241	030		
		2	5,42	004			3	2,204	127		
		1	5,16	102			8	2,16	4	2,168	0.0.10
		2	4,55	103			1р	2,08	3	2,110	028
5	4,20	2	4,35	005	1р	1,908	1	1,965			
		3	4,24	014	1р	1,825	2	1,801			
		1	3,92	104	5ш	1,769	3	1,777			
1	3,61	1	3,80	113			1	1,740			
		1	3,62	006	2р	1,689	1	1,691			
		2	3,48	105	3р	1,598	1	1,605			
4	3,34	3	3,40	114			1	1,478			
		4	3,23	022	1р	1,452					
5ш	3,18	4	3,18	016			1	1,427			
2	3,00	1	3,12	007	3р	1,418					
3	2,89	2	2,894	200			1	1,408			
1	2,73	4	2,722	008			1	1,388			
5	2,63	4	2,657	025	3р	1,338	1	1,335			
		2	2,592	212			1	1,224			
							1	1,211			

П р и м е ч а н и е. Здесь и далее условия съемки: камера РКД, 57,3 мм, Fe-излучение без фильтра; ш — широкая линия, р — размытая линия.

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния герхардита (в Å)

Джезказган		Заир [1]			Джезказган		Заир [1]		
<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>hkl</i>
10	6,9	100	6,91	002			5	2,006	0,31
		10	4,561	0,12			10	1,973	222; 205
		10	4,351	102	2	1,920	60	1,923	125
3	4,15	50	4,121	110			5	1,875	215
		10	3,950	111	1	1,849	20	1,852	033; 301
9	3,47	50	3,539	112			5	1,838	026
		60	3,454	004	3	1,776	40	1,780	117; 206
1	3,05	10	3,070	113			5	1,742	126
		20	3,038	020	3	1,732	30	1,727	303; 008
2	2,94	20	3,006	014	3	1,706	20	1,708	216
		20	2,939	104	6	1,591	40	1,589	320; 127
4	2,80	60	2,797	200	6	1,572	80	1,579	321
		10	2,785	022			20	1,569	135
		30	2,743	201			20	1,550	322; 305
7	2,67	60	2,699	120	4	1,523			
		80	2,624	121	5	1,482			
2	2,61	70	2,595	202	1	1,423			
		10	2,541	210	1	1,394			
		20	2,520	0,15	2	1,264			
7	2,46	50	2,493	122	1	1,246			
		40	2,391	203; 212	1	1,209			
4	2,31	80	2,310	123; 006	1	1,175			
3	2,25	50	2,174	204	2	1,155			
3	2,15	20	2,155	016	3p	1,048			
6	2,07	30	2,114	124	4p	1,027			

Т а б л и ц а 3

Межплоскостные расстояния спертинита (в Å)

Джезказган		Канада (Квебек) [7]			Джезказган		Канада (Квебек) [7]		
<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>I</i>	$d_{\alpha}$	<i>hkl</i>
6	5,3	80	5,29	020	1	1,626	20	1,631	151
10	3,71	90	3,73	021	1	1,536			
7	3,32						10	1,493	113
2	3,00				1	1,468	10	1,474	200; 062
		10	2,84	110			10	1,461	043
9	2,60	100	2,63	002	2	1,432	30	1,440	152; 220
6	2,48	60	2,50	111	3	1,367	10	1,373	221; 170
4	2,34	50	2,361	041; 022			10	1,301	171
10	2,25	70	2,266	130	2	1,282	10	1,287	202
1	2,07	20	2,077	131	1	1,248	10	1,253	241; 222
2p	1,886	30	1,931	112; 042			10	1,226	153; 172
1	1,805				2	1,179	10	1,181	082
		10	1,764	060	1	1,150			
9	1,710	70	1,718	150; 132	1	1,131	10	1,136	134; 260
2	1,662	10	1,670	061; 023					

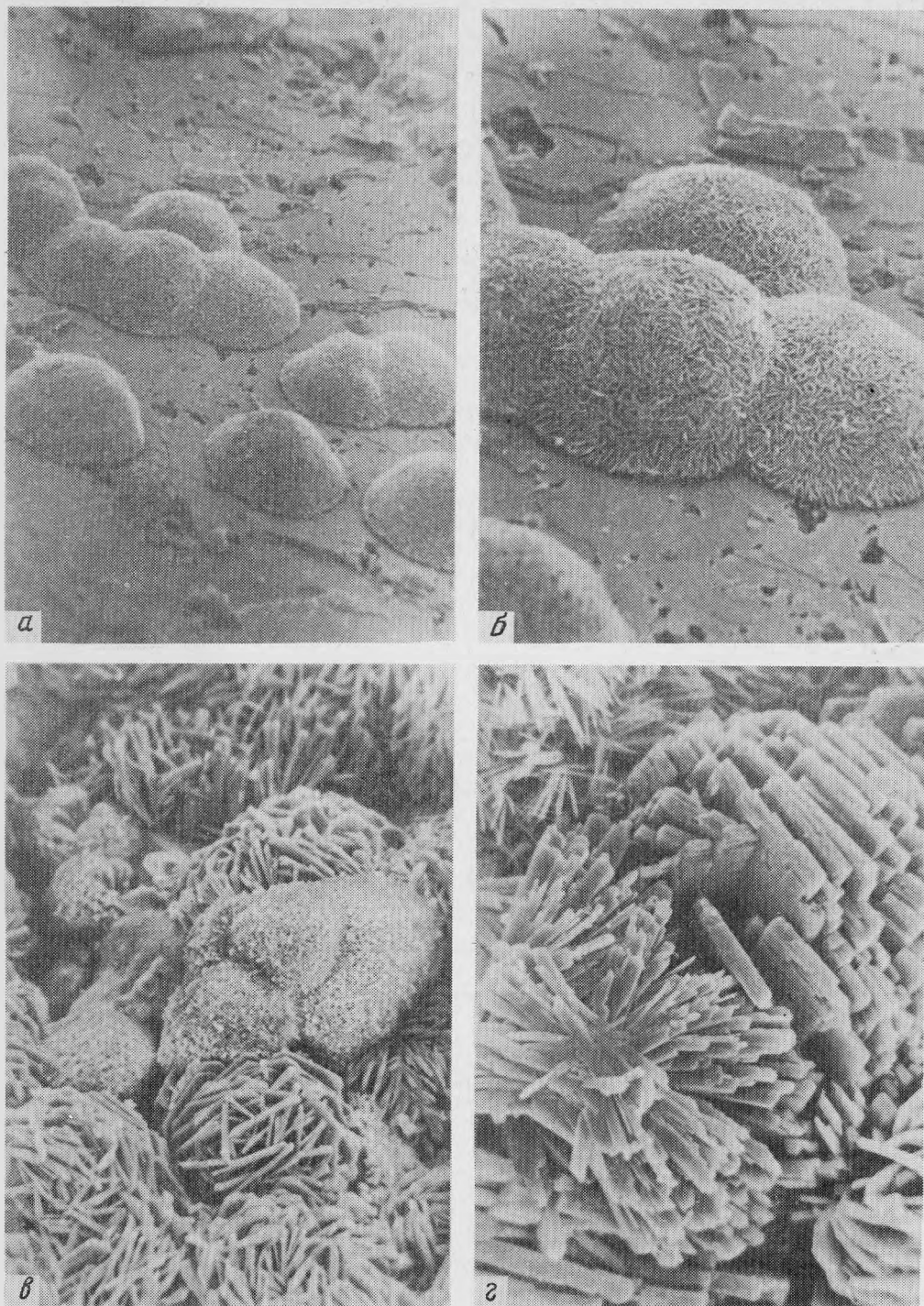
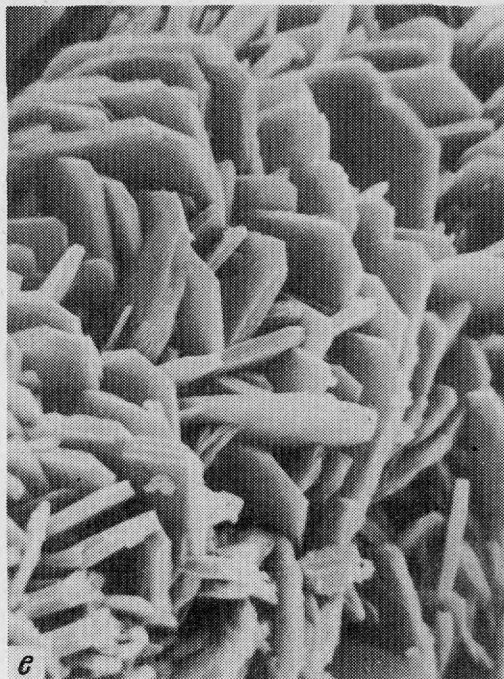
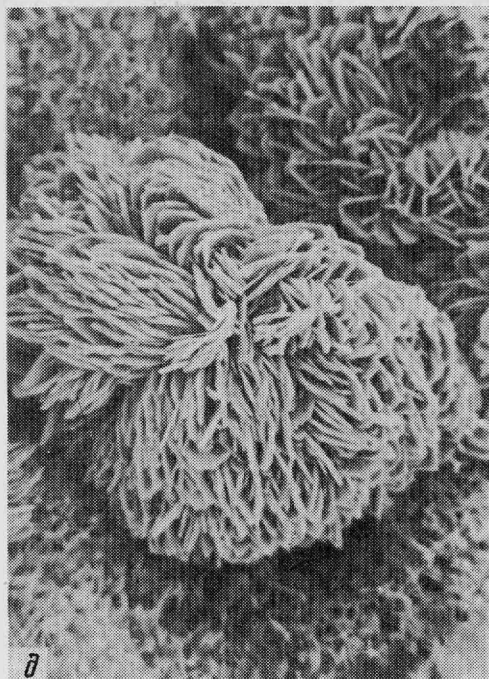


Рис. 1. Характер выделения ликозита  
РЭМ-фото, увел: а - 120, б - 250, в, д - 350, з - 700, е - 1200



рала как  $\text{Cu}_3\text{RPH}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Только исследования структуры минерала из коллекции Королевского музея Центральной Африки в Бельгии, выполненные Г.Эффенбергер [6], внесли ясность в понимание состава ликазита и его формулы  $\text{Cu}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Наши исследования ликазита из Джезказгана при идентичности данных рентгенограммы порошка с литературными данными (табл. 1) не выявили в составе минерала микрондовым анализом фосфор, а за ИК-спектрах минерала наряду с полосами поглощения, обусловленными колебаниями комплексов с  $\text{OH}$ -группами, постоянно присутствовали полосы поглощения, однозначно связанные с наличием в минерале воды в молекулярной форме. Это хорошо согласуется с формулой минерала, предложенной в результате структурного исследования Г. Эффенбергер [6].

В Джезказгане ликазит образует пленки и почковидные корочки от ярко-голубого до синего цвета. Почки состоят из радиально срастающихся табличек квадратного облика. Характер выделений и строение агрегатов показаны на рис. 1. Тонкие пленки ярко-голубого и синего ликазита местами переходят в зеленые пленки и корочки или отдельные группы сферолитов герхардтита. Срастание обоих минералов указывает на их синхронный рост. На отдельных образцах наблюдается повторное появление очень мелких сферолитов герхардтита, нарастающих на более ранний герхардтит и ликазит. В иммерсионных препаратах ликазит имеет чешуйчатый вид, погасание волнистое,  $n_o = 1,603$ ,  $n_e = 1,678$ . По данным микрондового анализа в составе минерала установлена только медь из всех элементов с атомным номером больше 11. Содержание  $\text{CuO}$  колеблется от 57,1 до 58,7 мас.% при теоретическом 63,87 мас.%.

Герхардтит  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  открыт в 1985 г. в Аризоне (США), а позднее найден в Заире. Синтетический аналог минерала известен в двух полиморфных модификациях, кристаллические структуры которых расшифрованы: ромбическая, соответствующая герхардтиту [2], и моноклиная [5], не известная пока в природе.

В гипергенной ассоциации Джезказгана герхардтит представлен тонкими корочками почковидного строения и отдельными почками, которые имеют характерный голубовато-зеленый или зеленый цвет. Почки сложены плотным веществом и часто инкрустиру-

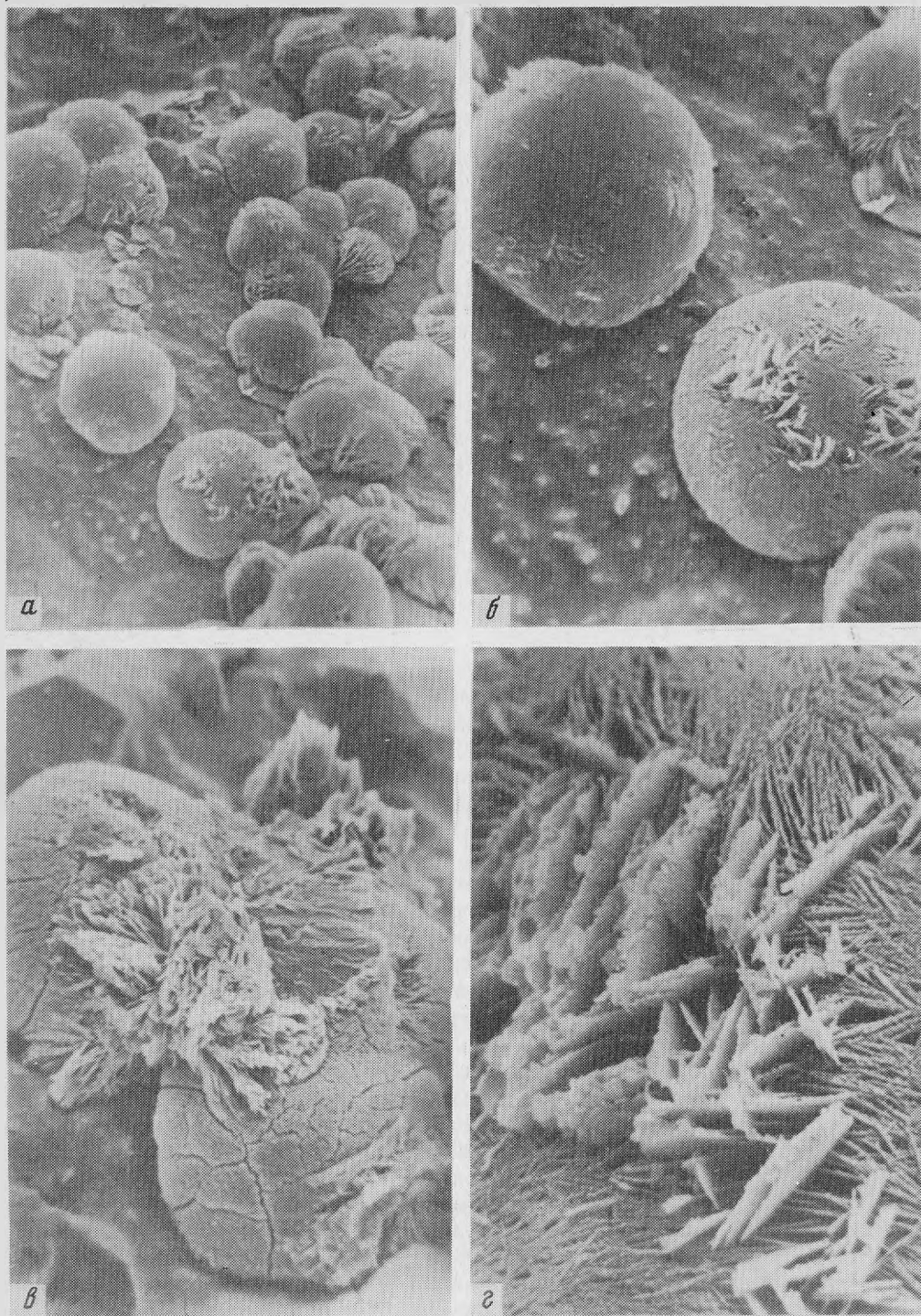


Рис. 2. Характер выделения герхардтита. Тонкопластинчатые листочки, вырастающие из почек герхардтита, — спертиниит  
 РЭМ-фото, увел.: а — 240, б, в — 400, г — 2700

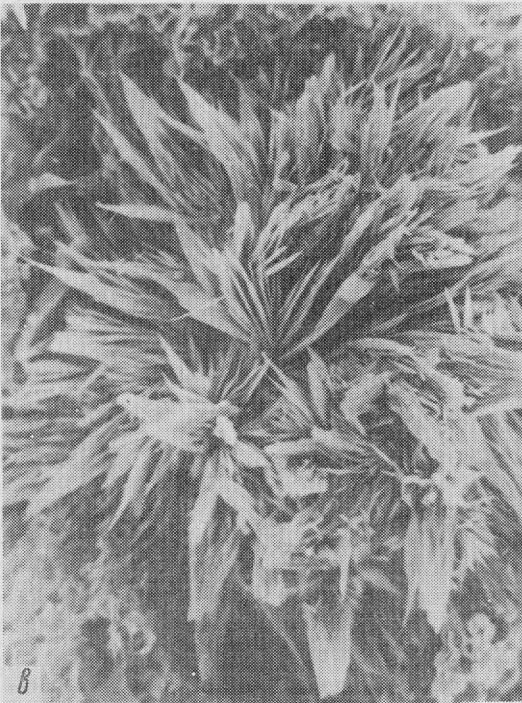
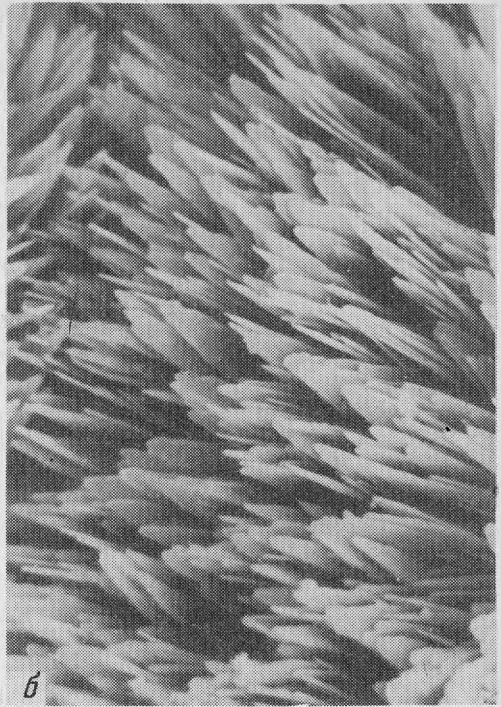
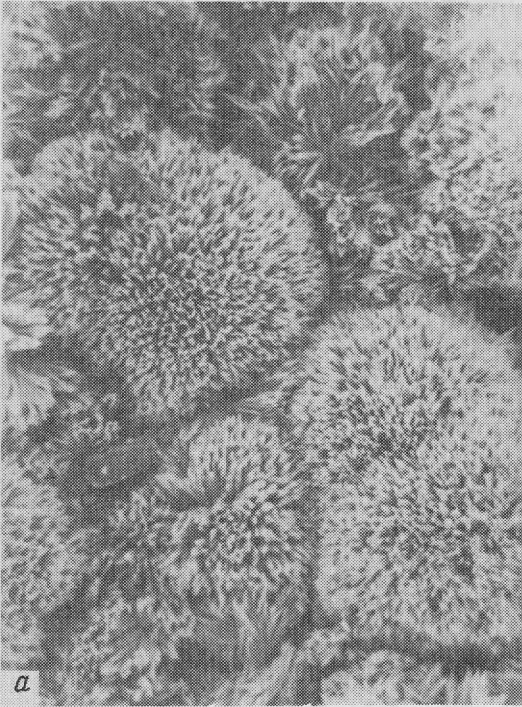


Рис. 3. Лучистые агрегаты тонкопластинчатых кристаллов спертинита  
РЭМ-фото, увел.: *а* – 110, *б* – 1000, *в* – 450, *г* – 1000

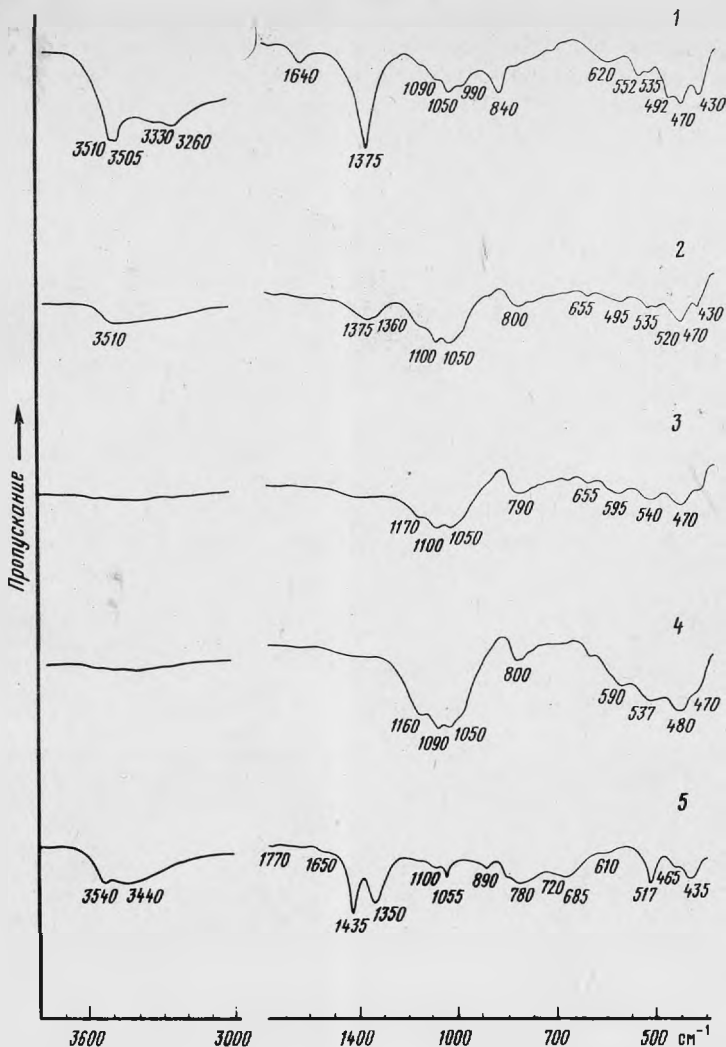


Рис. 4. ИК-спектры ликазита (1), продуктов его прокаливания (2–4: 2 – 150, 3 – 250, 4 – 500°С) и герхардтита (5)

ются бесцветными или светло-голубыми листочками спертиниита. Характер морфологии герхардтита показан на рис. 2 в растровых электронно-микроскопических снимках. Рентгенограмма порошка герхардтита аналогична приведенной в литературе и дана в табл. 2. По данным микронзондового анализа в составе герхардтита содержание меди колеблется незначительно ( $\text{CuO}$  – от 63,4 до 63,6 мас.%) и близко теоретическому в минерале – 62,26 мас.%. Некоторое завышение значений связано, по-видимому, с возможной потерей воды из препарата в вакууме.

Спертиниит  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  описан впервые в 1981 г. в ассоциации с поздними медными минералами Квебека (Канада) [7]. В нашей ассоциации спертиниит образует лучистые агрегаты тонкопластинчатых, листоватых кристаллов. Окраска агрегатов голубая или белая. Отдельные индивиды прозрачны и бесцветны. Характер морфологии спертиниита показан на рис. 3. Рентгенограмма порошка минерала (табл. 3) идентична приводимой для спертиниита из Канады.

Ассоциация гипергенных минералов довольно устойчива по числу минералов, и другие минералы, кроме ликазита, герхардтита и спертинита, практически отсутствуют, за исключением редких дендритов самородной меди и примазок черного сажистого минерала (возможно, джарлеита). В единичных образцах ликазит представлен призматическими кристаллами, по всей видимости, представляющими собой псевдоморфозы по лазуриту.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на образцах ликазита и герхардтита. К сожалению, чистый материал спертинита выделить не удалось из-за тесного его сростания с ликазитом и герхардтитом. В ИК-спектре ликазита (рис. 4) вода проявляет свои колебания, характерные для двух видов: молекулярная вода (валентные колебания —  $3330$  и  $3260$   $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания —  $1640$   $\text{см}^{-1}$ ) и ОН-группы (дублет  $3510$ – $3505$   $\text{см}^{-1}$ ). На спектре однозначно фиксируется группа  $[\text{NO}_3]$  (колебания —  $1375$   $\text{см}^{-1}$ ). В продуктах прокаливании ликазита (см. рис. 4, 2–4) характерные полосы поглощения на ИК-спектрах для  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН, а также  $[\text{NO}_3]$  проявляются только до  $250^\circ\text{C}$ , после чего минерал переходит в оксиды меди.

В ИК-спектре герхардтита для группы  $[\text{NO}_3]$  свойственны две полосы поглощения ( $1435$  и  $1350$   $\text{см}^{-1}$ ), а группы ОН проявляются в колебаниях  $3540$  и  $3440$   $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения на уровне фоновых интенсивностей поглощения  $1770$  и  $1650$   $\text{см}^{-1}$ , по всей видимости, обусловлены механической примесью и не имеют отношения к герхардтиту.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM, card. 14-687. США, 1980.
2. Bovi B., Locchi S. Crystal structure of the orthorhombic basic copper nitrate  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  // J. Cryst. Spectr. Res. 1982. Vol. 12. P. 507–517.
3. Declercq J.P., Germain G., Piret P. Composition et structure de la likasite  $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Acta crystallogr. B. 1977. Vol. 33. P. 1422–1427.
4. Deliens M. La likasite de Likasi (Republique du Zaïre) // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1973. Vol. 96, N 2. P. 143–145.
5. Effenberger H. Verfeinerung der Kristallstruktur des monoklinen Dicufer(II)–Trihydroxi–Nitrates  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  // Ztschr. Kristallogr. 1983. Bd. 165. S. 127–135.
6. Effenberger H. Likasite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : revision of the chemical formule and redetermination of the crystal structure // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1986. H. 3. S. 101–110.
7. Grice J.D., Gasparrini E., Spertinite,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a new mineral from the Jeffrey mine, Quebec // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 337–340.
8. Schoep A., Borchert W., Kohler K. La likasite  $\text{Cu}_{1,2}(\text{OH})_{1,4}(\text{NO}_3)_4(\text{PO}_3)_2$  // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1955. Vol. 78. P. 84–88.

УДК 548.3:549:550.4:546

А.А. ГОДОВИКОВ

#### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ; КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА АМФОТЕРНОСТИ

В химии, как известно, катионы принято делить на основные, кислотные и амфотерные, причем чаще всего эта систематика ограничивается кислородными соединениями. Наиболее показательны в этом отношении определения, даваемые А.И. Бусевым и И.П. Ефимовым [3] и в Химическом энциклопедическом словаре [17]. Так, в первой из книг обнаруживаем:

”Основания — вещества, молекулы которых состоят из ионов металла и одной (или нескольких) гидроксогруппы. В водном растворе диссоциируют с образованием ионов гидроксогруппы (гидроксила  $\text{OH}^-$ ). Основания образуются при взаимодействии некоторых металлов с водой:  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ , при взаимодействии некоторых