

В. Н. АВДОНИН

БОНАТТИТ — НОВЫЙ СУЛЬФАТ МЕДИ В ГАЙСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Бонаттит — редкий сезонный минерал, трехводный сульфат меди. Впервые описан из месторождения Капо-Каламита на о-ве Эльба [15], а несколько позднее — в Британской Колумбии [16]. Нами бонаттит определен в Гайском месторождении. Лучшие образцы для исследования заимствованы из коллекции геолога В. С. Лунева.

В Гае бонаттит образуется путем дегидратации халькантита. Халькантит широко распространен [11] среди других современных минералов Гайского месторождения и образует корки на штуфах или тонкие прожилки параллельно-шестоватого строения в медноколчеданной руде. Отдельные образцы, покрытые индукционной штриховкой, имеют длину 1—2 и толщину 0,1—0,3 см. Морфологические особенности халькантита сохраняются и на псевдоморфозах бонаттита. Новообразования бонаттита благодаря светло-голубой окраске четко выделяются среди синего халькантита.

Бонаттит в иммерсионном препарате — бесцветный, однородный. Отдельные зерна очень мелкие, наиболее крупные из них едва достигают 0,1 мм в поперечнике. Показатели преломления близки к таковым синтетического $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и бонаттита из Британской Колумбии [3, 16]: $N_g' = 1,620$ и $N_p' = 1,563 \pm 0,003$.

Химический анализ минерала выполнен Ф. П. Петровой в химической лаборатории Свердловского горного института (табл. 1).

Таблица 1
Химический состав бонаттита

Месторождение	CuO	FeO	MgO	MnO	SO ₃	H ₂ O	Сумма
Гай	37,30	0,27	Не опр.	Не опр.	37,0	26,0*	100,57
Эльба	35,23	0,82	0,25	Сл.	36,49	27,33	100,12
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	37,39	—	—	—	37,38	25,33	100

* Определено по кривой ДТГ, навеска 1 г.

Рентгеновский анализ (табл. 2) выполнен методом порошка на дифрактометре УРС-50И при излучении $\text{Fe}_{\alpha+\beta} = 8$ мА и 35 кв. Дифракционные картины бонаттита из Гая и других месторождений обнаруживают большое сходство. Все линии, зафиксированные на синтетическом $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, зарегистрированы на дифрактограмме гайского бонаттита. Расхождение в количестве рефлексов, по-видимому, объясняется различными способами регистрации дифракционной картины.

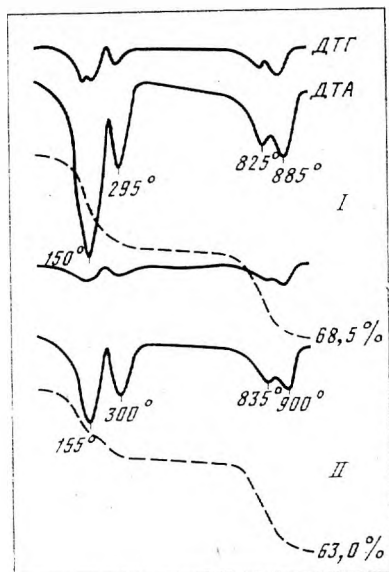
Индивидуальные особенности водных сульфатов надежно характеризуются термогравиметрическими кривыми. Поведение халькантита при нагревании рассмотрено в работах И. С. Курнакова и Б. Я. Роде [9], А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной [14], Л. Г. Берга [1], Г. И. Пше-

Таблица 2
Рентгенограммы бонатита и синтетического $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Гай		[15]		[16]		$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [15]		$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17]	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
63	5,10	65	5,09	7	5,11	68	5,10	63	5,15
53	4,850	33	4,83	3	4,86	30	4,85	10	4,90
17	4,72	18	4,69	—	—	26	4,72	—	—
100	4,40	100	4,40	10	4,42	100	4,42	100	4,45
35	3,975	37	3,96	3	3,97	44	3,96	40	3,99
10	3,770	—	—	—	—	—	—	—	—
19	3,69	9	3,69	—	—	16	3,69	—	—
52	3,640	54	3,65	6	3,65	52	3,65	75	3,65
16	3,59	—	—	—	—	—	—	—	—
10	3,52	—	—	—	—	—	—	—	—
50	3,410	50	3,42	5	3,42	48	3,43	30	3,45
—	—	9	3,28	—	—	10	3,29	—	—
70	3,250	67	3,24	6	3,25	64	3,25	63	3,25
35	3,190	35	3,18	4	3,19	40	3,18	—	—
42	3,010	39	3,00	6	3,01	40	3,01	50	3,02
19	2,970	21	2,970	2	2,97	22	2,972	—	—
50	2,814	43	2,814	4	2,82	42	2,819	50	2,83
20	2,75	26	2,743	—	—	10	2,747	—	—
6	2,66	6	2,660	—	—	6	2,660	—	—
5	2,595	—	—	0,5	2,593	—	—	—	—
7	2,545	6	2,550	0,5	2,550	8	2,557	—	—
55	2,494	39	2,494	5	2,498	40	2,498	50	2,52
12	2,425	9	2,420	0,5	2,428	12	2,420	5	2,42
—	—	—	—	0,5	2,404	—	—	—	—
16	2,350	11	2,349	1	2,354	16	2,353	5	2,35
37	2,274	33	2,275	4	2,278	36	2,277	50	2,28
12	2,207	9	2,211	1	2,208	14	2,213	5	2,22
20	2,102	11	2,103	2	2,106	14	2,104	30	2,10
21	2,073	11	2,079	2	2,081	16	2,080	—	—
12	1,946	11	1,938	1	1,950	10	1,947	10	1,96
—	—	—	—	0,5	1,935	—	—	—	—
9	1,902	7	1,900	1	1,908	10	1,902	—	—
6	1,868	—	—	—	—	—	—	10	1,84
13	1,828	9	1,824	1	1,827	10	1,827	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	15	1,78
10	1,76	11	1,762	1	1,762	10	1,763	—	—
—	—	—	—	0,5	1,740	—	—	—	—
16	1,723	11	1,722	1	1,724	10	1,724	—	—
14	1,698	15	1,625	2	1,693	16	1,694	5	1,70
6	1,666	—	—	1	1,660	—	—	20	1,66
10	1,658	—	—	0,5	1,650	—	—	—	—
9	1,635	6	1,638	0,5	1,637	10	1,641	—	—
21	1,615	20	1,613	3	1,616	18	1,614	30	1,62
5	1,56	—	—	—	—	—	—	5	1,57
6	1,45	—	—	—	—	—	—	10	1,46

Дериватограммы халькантита (I) и бонаттита (II) из Гайско-го месторождения

Сплошная линия — дифференциальная кривая нагревания; пунктирная линия — кривая потерь веса. ДТА — 1/15, ДТГ — 1/15. Скорость нагревания 10 град/мин



ничного [11], В. П. Ивановой с соавторами [7] и др. Обезвоживание халькантита, по данным цитируемых авторов, сопровождается образованием естественного ряда, средним членом которого является бонаттит: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (?) \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$.

Термогравиметрические кривые бонаттита и халькантита из Гая получены на дериватографе. На дифференциальных кривых нагревания (ДТА) этих минералов выделяется область дегидратации, простирающаяся до 295—300°, и область диссоциации безводного сульфата меди в интервале температур 700—890° (см. рисунок). У халькантита первый эндотермический эффект появляется при 90—100°. Он фиксируется кривой ДТГ, что объясняется инконгруэнтным плавлением $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с образованием тетрагидрата сульфата меди [1]. Халькантит из Гая теряет при 100° немного более 4,5% H_2O (табл. 3), что соответствует удалению одной молекулы воды. При дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образуются лабальные фазы [13] и, по-видимому, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — одна из них. В природе тетрагидрат сульфата меди неизвестен [8]. Выше 150—160° продукты обезвоживания бонаттита и халькантита имеют одинаковый состав. Последнюю молекулу воды они теряют около 300°.

Таблица 3
Дегидратация халькантита и бонаттита

Температура дегидратации, °С	Халькантит		Бонаттит	
	Потери веса, %	Продукт дегидратации	Потери веса, %	Продукт дегидратации
100	4,5/7,21	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Нет	
115	13,5/14,42	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	»	
150	28,5/28,82	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18/16,72	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
295—300	35,5/36,0	CuSO_4	26/25,33	CuSO_4

Примечание. Потери воды: числитель—определенные термовесовым способом, знаменатель—теоретические

Область дегидратации бонаттита по общему характеру кривой ДТА мало отличается от таковой халькантита. Существенная разница лишь

в величине потерь (табл. 3): бонаттит при нагревании до 150° теряет 18% H_2O ($2H_2O=16,82\%$), а халькантит — 28,5% ($4H_2O=28,82\%$).

На о-ве Эльба скрытокристаллические корочки бонаттита наблюдаются совместно с халькантитом, который не обнаруживает признаков дегидратации. Это дало повод К. Л. Каравелли [15] предположить, что бонаттит выделяется из воды, содержащей свободную серную кислоту. Согласно литературным данным [5], тригидрат сульфата меди отлагается из раствора с температурой выше 108° . На серноколчеданных месторождениях Урала рудничная вода всегда содержит в том или ином количестве свободную серную кислоту, однако бонаттит встречен пока только в Гае.

Установлено, что образование бонаттита происходит в результате дегидратации халькантита, и нет необходимости для объяснения его генезиса привлекать специфические условия. Химикам давно известно о выветривании $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на воздухе при обычной температуре с образованием $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ [12]. Закономерно ориентированные новообразования $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ мы наблюдали на искусственно выращенном крупном кристалле халькантита, образованном гранями: m {110}, a {100}, t {110}, s {121} и p {111}. В жаркое летнее время макроскопически различимые зародыши $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ появились на его гранях через несколько дней. Новообразования бонаттита, несмотря на тонкозернистое строение, имеют очертания прямоугольника с закругленными углами, вытянутого по оси c халькантита. Бонаттит обладает более высокой плотностью, чем халькантит (соответственно 2,66 и 2,28), поэтому на выделениях бонаттита отмечается структура усадки [4].

Дегидратация халькантита — топохимическая реакция [6], когда новая фаза — бонаттит возникает внутри старой — халькантита. Образование зародышей связано с преодолением некоторого энергетического барьера, а поэтому на поверхности кристалла халькантита выделения бонаттита распределены неравномерно и сконцентрированы близ поверхностных дефектов.

Халькантит обладает более высокой устойчивостью на воздухе по сравнению с мелангеритом или пизанитом [2]. Свойство кристаллогидрата выветриваться или оставаться без изменения на воздухе определяется давлением паров воды в воздухе и давлением паров воды кристаллогидрата [10]. Для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ давление паров воды при $+20^{\circ}$ равно 5,1 мм рт. ст.

Таким образом, халькантит будет подвергаться дегидратации только в очень сухом воздухе, в котором парциальное давление паров воды менее указанного.

Наблюдения на Гайском месторождении показали, что в условиях засушливого лета Южного Урала халькантит может разлагаться с образованием бонаттита. Описываемая находка является первой на территории Советского Союза. Бонаттит легко растворяется в воде, а во влажном воздухе переходит снова в халькантит. Минерал плохо сохраняется и вследствие этого слабо изучен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Л. Г. Введение в термографию. Изд-во АН СССР, 1961.
2. Вергушков Г. Н. Халькантит и пизанит из Красноуральска. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, ч. 70, вып. 1, 1941.
3. Винчелл А. И., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. «Мир», 1967.
4. Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов. «Наука», 1975.
5. Дэна Д. Д., Дэна С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. 2, полутом 1. ИЛ, 1953.
6. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. «Металлургия», 1968.
7. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавин Т. И., Розинова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., «Недра», 1974.

8. *Костов И.* Минералогия. «Мир», 1971.
9. *Курнаков И. С., Роде Б. Я.* О химической природе естественных гидратов окиси железа.— В кн.: Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, т. I. 1938.
10. *Неницеску К.* Общая химия. «Мир», 1968.
11. *Пшеничный Г. И.* Водорастворимые сульфаты Гайского месторождения.— В кн.: Геолого-минералогические особенности меднорудных месторождений Южного Урала. Уфа, Изд-во АН СССР, 1962.
12. *Рипан Р., Четяну Н.* Неорганическая химия, т. 2. «Мир», 1972.
13. *Хомяков К. Г.* Образование лабильных фаз при дегидратации кристаллогидратов.— ЖФХ, 1938, 11, вып. 6.
14. *Цветков А. И., Вальяшихина Е. П.* Материалы по термическому исследованию минералов, ч. 2.— Труды ИГН АН СССР, 1955, вып. 157.
15. *Garavelli C. L.* Bonattite un nuovo minerale di alterazione del Giacimento eibano di Capo Calamita.— Rend. Societa mineral. Ital. Anno XIII, 1957.
16. *Jambor I. L.* Second occurrence of bonattite.— Canad. Mineralogist, 1962, 7, pt 2.
17. X-ray diffraction data cards. XRDC, Philadelphia, 1950.