

УДК 546.226 + 549.7 (571.150)

НОВЫЙ СУЛЬФАМАТ $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ — ПРОДУКТ ТЕХНОГЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ МЕДНЫХ СУЛЬФИДОВ

Наталья Витальевна Зубкова¹✉, Игорь Викторович Пеков²,
Никита Владимирович Чуканов³, Дмитрий Александрович Ксенофонтов⁴,
Василий Олегович Япаскurt⁵, Сергей Николаевич Бритвин⁶,
Дмитрий Юрьевич Пушчаровский⁷

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;
n.v.zubkova@gmail.com ✉, <https://orcid.org/0000-0002-1346-7545>

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; igorpekov@mail.ru

³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия; nikchukanov@yandex.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;
ksen53@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2408-0776>

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;
yvo72@geol.msu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4277-7216>

⁶ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия;
sbritvin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3183-7594>

⁷ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;
dmitp@geol.msu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6960-1021>

Аннотация. Структурно и ИК-спектроскопически охарактеризован новый техногенный основной сульфамат меди $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ из зоны окисления Мурзинского золоторудного месторождения (Алтайский край, Россия). Этот сульфамат, не имеющий аналогов среди природных и синтетических соединений; моноклинный; пр. гр. $P2_1/c$; $a = 7,5817(4)$; $b = 5,9823(3)$; $c = 17,0084(8)$ Å; $\beta = 99,140(5)^\circ$; $V = 761,63(7)$ Å³; $Z = 4$, — представитель нового структурного типа. В его структуре ($R = 4,91\%$) выделяются искаженные бруситоподобные слои из трех типов Cu^{2+} -центрированных октаэдров: $\text{CuO}_2(\text{OH})_4$, $\text{Cu}(\text{OH})_6$ и $\text{CuO}(\text{OH})_5$, к которым с двух сторон присоединяются изолированные один от другого тетраэдры $\text{SO}_3(\text{NH}_2)$. Между собой соседние гетерополиэдрические слои из октаэдров Cu и тетраэдров $\text{SO}_3(\text{NH}_2)$ соединяются только через систему водородных связей.

Ключевые слова: сульфамат меди, Мурзинское золоторудное месторождение, техногенное химическое соединение, новый структурный тип

Для цитирования: Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ксенофонтов Д.А., Япаскurt В.О., Бритвин С.Н., Пушчаровский Д.Ю. Новый сульфамат $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ — продукт техногенного изменения медных сульфидов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 5. С. 3–8.

A NEW SULFAMATE $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$, A PRODUCT OF THE ANTHROPOGENE ALTERATION OF COPPER SULFIDES

Natalia V. Zubkova¹✉, Igor V. Pekov², Nikita V. Chukanov³, Dmitry A. Ksenofontov⁴,
Vasily O. Yapasurt⁵, Sergey N. Britvin⁶, Dmitry Yu. Pushcharovsky⁷

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia;
n.v.zubkova@gmail.com ✉, <https://orcid.org/0000-0002-1346-7545>

² Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia; igorpekov@mail.ru

³ Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia; nikchukanov@yandex.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia;
ksen53@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2408-0776>

⁵ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia;
yvo72@geol.msu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4277-7216>

⁶ St Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg, Russia;
sbritvin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3183-7594>

⁷ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia;
dmitp@geol.msu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6960-1021>

Abstract. A new basic copper sulfamate $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ of the anthropogene origin from the oxidation zone of the Murzinskoe gold deposit (Altai Krai, Russia) has been characterized with XRD and IR spectroscopy. This compound has not natural or synthetic analogue and represents a novel structure type. It is monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 7.5817(4)$; $b = 5.9823(3)$; $c = 17.0084(8)$ Å; $\beta = 99.140(5)^\circ$; $V = 761.63(7)$ Å³; $Z = 4$. The crystal structure of this sulfamate ($R = 4.91\%$) is based on the distorted brucite-type layers built by Cu^{2+} -centred octahedra of three different

types: $\text{CuO}_2(\text{OH})_4$, $\text{Cu}(\text{OH})_6$ and $\text{CuO}(\text{OH})_5$. Isolated from each other SO_3NH_2 tetrahedra are linked to the layers from both sides. The neighboring heteropolyhedral layers formed by Cu-centred octahedra and SO_3NH_2 tetrahedra are connected *via* the system of hydrogen bonds.

Key words: copper sulfamate, Murzinskoe gold deposit, chemical compound of anthropogene origin, new structure type

For citation: Zubkova N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Ksenofontov D.A., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu. A new sulfamate $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$, a product of the anthropogene alteration of copper sulfides. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 5: 3–8. (In Russ.).

Введение. В составе вторичной минерализации, развивающейся в зоне окисления кварцевых и карбонат-кварцевых жил с сульфидами на Демидовском участке Мурзинского золоторудного месторождения (Краснощековский район, Алтайский край), недавно были обнаружены азотсодержащие соединения меди — основные нитраты ликазит $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и руаит $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ [Касаткин, 2021], а также амминнитрат шиловит $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (наши данные). Они вместе со спертиниитом $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и лангитом $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находятся в трещинах и мелких кавернах частично окисленных агрегатов халькопирита, халькозина и пирита, нарастая непосредственно на эти сульфиды, а также на кварц и гипергенные минералы — малахит, азурит, гётит и оксиды Mn. Азотсодержащие медные соединения формируют здесь богатые сплошные, а чаще прерывистые корочки площадью до нескольких квадратных сантиметров при толщине до 0,5 мм, а также гнезда до 3 мм в поперечнике. Учитывая, что материал собран в действующем карьере в развалах недавно отбитой руды (данные В.С. Леднева, непосредственно отбиравшего образцы в 2018–2020 гг.), можно с уверенностью говорить о техногенной природе этих Cu-N-H-O-соединений.

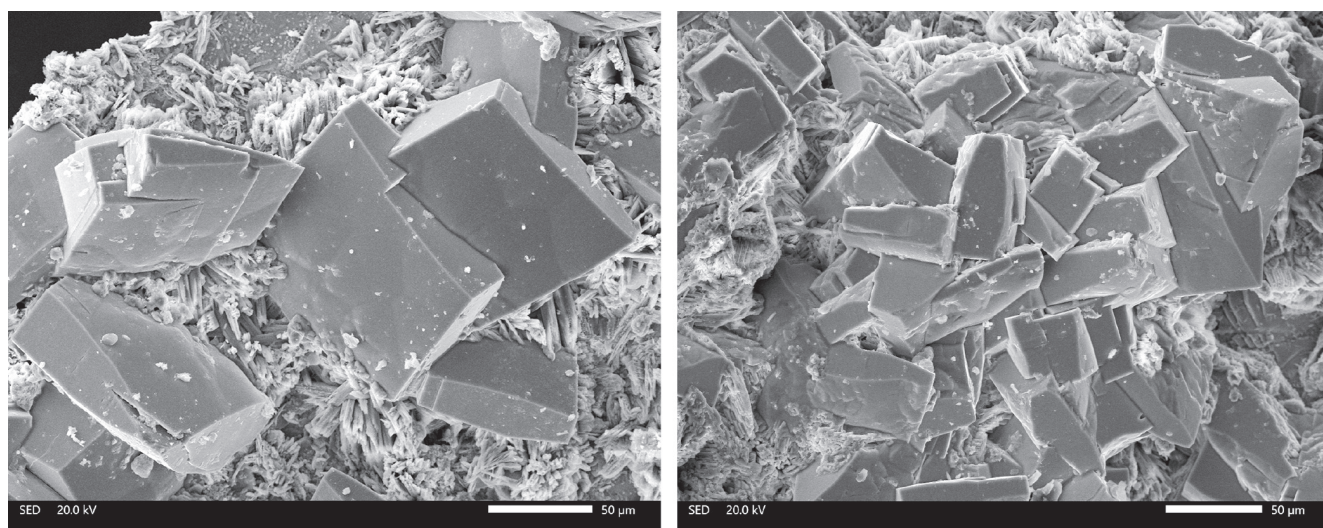
Здесь же нами обнаружено соединение, относящееся к химическому классу сульфаматов, имеющее состав $\text{Cu}^{2+}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$, основная медная соль сульфаминовой (аминосульфоновой) кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. В отношении трех упомянутых

выше азотсодержащих соединений меди, несмотря на их техногенное происхождение, мы сочли возможным употреблять минералогические названия, соответствующие их природным аналогам. Новый сульфамат, в отличие от них, не встречен в чисто природных системах, где он возник бы без участия человека. Кроме того, среди известных сегодня минералов нет ни одного сульфамата.

В литературе и в электронных базах данных нам не удалось найти сведений о таком соединении, как природном, так и техногенном или синтетическом. В статье приводится характеристика этого нового сульфамата с главным акцентом на его кристаллической структуре и результатах ИК-спектроскопии.

Материалы и методы исследований. Сульфамат $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ образует прозрачные, с сильным стекляннм блеском ярко- или густо-синие, близкие к прямоугольным таблитчатые (уплощенные по оси *c*) кристаллы размером до 0,15 мм в поперечнике при толщине до 0,05 мм, а также их сростки и щетки, нарощие на бледно-голубые мелкокристаллические корочки руаита (рис. 1), а иногда на халькопирит, халькозин или кварц в трещинах частично окисленной сульфидной руды. Также с ним ассоциируют ликазит, лангит, спертиниит и более ранние малахит и гётит (лимонит).

Изучение морфологии и количественное определение химического состава (Cu, S, N и O) описываемого сульфамата выполнено в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры



а

б

Рис. 1. Сростки (а) и щетка (б) кристаллов сульфамата $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ на корочках, сложенных мелкошестоватым руаитом. СЭМ-изображения во вторичных электронах

петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM IT-500 (производство Jeol, Япония), оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Maxⁿ (производство Oxford Instrument, Великобритания). Количественный энергодисперсионный анализ выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 0,7 нА в режиме сканирования площади (около 12 мкм²). Время накопления спектра (без учета «мертвого» времени) составляло 120 с. Обработку результатов измерения проводили в программе INCA (версия 21b) с использованием ХРР-модели коррекции. Концентрацию всех анализируемых элементов измеряли по К α -линиям с использованием стандартов Oxford/109758 (регистрационный № 6298, производитель Micro-Analysis Consultants Ltd.): Cu (металл), пирит — для измерения S; Si₃N₄ гексагональный синтетический — для N; корунд синтетический — для O. Измерения для исследованного образца сульфамата и стандартов проводили в идентичных условиях с углеродным покрытием толщиной около 25 нм.

ИК-спектр порошка изученного сульфамата меди, запрессованного в таблетку с KBr, снят в Институте проблем химической физики РАН на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см⁻¹ при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использована аналогичная таблетка из чистого KBr.

Порошковая рентгенограмма получена на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим детектором (монохроматизированное CoK α -излучение, 40 кВ, 15 мА, экспозиция 15 мин.; геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127,4$ мм). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора выполнено с помощью программного пакета osc2tab [Бритвин и др., 2017].

Рентгеновское исследование монокристалла нового сульфамата с размерами 0,04×0,04×0,08 мм выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0,71073$ Å) для половины сферы обратного пространства. Обработывали экспериментальные данные с помощью пакета программ CrysAlisPro v. 1.171.39.46 [Rigaku..., 2018]. Параметры моноклинной элементарной ячейки следующие: $a = 7,5817(4)$; $b = 5,9823(3)$; $c = 17,0084(8)$ Å; $\beta = 99,140(5)^\circ$; $V = 761,63(7)$ Å³. Кристаллическая структура определена на основе прямых методов и уточнена в рамках пространственной группы $P2_1/c$ с использованием комплекса программ SHELX-97 [Sheldrick, 2015]. Заключительное значение R составило 4,91% для 1049 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. В процессе уточнения локализованы позиции всех атомов водорода. Ограничения на расстояния O–H и N–H — 0,90(1) Å, тепловые поправки для атомов водорода рассчитаны как $1,2U_{eq}(O/N)$. Кристаллографические характеристики, данные

монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры изученного соединения приведены в табл. 1, координаты атомов и параметры атомных смещений — в табл. 2, межатомные расстояния — в табл. 3, данные о водородных связях — в табл. 4.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры Cu₃(OH)₅[SO₃(NH₂)]

| Формула | Cu ₃ (OH) ₅ [SO ₃ (NH ₂)] |
|---|---|
| Сингония, пр. группа, Z | Моноклинная, $P2_1/c$, 4 |
| Параметры ячейки, Å/град. | $a = 7,5817(4)$, $b = 5,9823(3)$, $c = 17,0084(8)$, $\beta = 99,140(5)$ |
| V , Å ³ | 761,63(7) |
| Расчетная плотность, г/см ³ | 3,242 |
| Температура, К | 293(2) |
| Размеры кристалла, мм | 0,04×0,04×0,08 |
| μ , мм ⁻¹ | 8,590 |
| Дифрактометр | Xcalibur S CCD |
| Излучение, λ , Å | MoK α ; 0,071073 |
| F_{000} | 724 |
| $\theta_{\text{мин}} / \text{макс. град.}$ | 2,721 / 28,277 |
| Интервалы сканирования | $-10 \leq h \leq 8$, $-7 \leq k \leq 7$, $-22 \leq l \leq 22$ |
| Рефлексы измеренные/независимые | 6081 / 1877 ($R_{\text{int}} = 0,0455$) |
| Независимые рефлексы $I > 2\sigma(I)$ | 1049 |
| Метод уточнения | МНК по F^2 |
| Уточняемые параметры | 139 |
| Весовая схема | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0252P)^2]$ |
| S | 1,056 |
| $R1 [I > 2\sigma(I)]$, $wR2$ [all data] | 0,0491, 0,0980 |
| $\Delta_{\text{макс}} / \text{мин.} e/\text{Å}^3$ | 0,829 / -0,591 |

Таблица 2

Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq} , Å²) в структуре Cu₃(OH)₅[SO₃(NH₂)]

| Позиция | x | y | z | U_{eq} |
|---------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Cu1 | 0,00410(10) | 0,87575(14) | 0,24986(5) | 0,01304(19) |
| Cu2 | -0,04023(9) | 0,62554(13) | 0,07937(4) | 0,0129(2) |
| Cu3 | -0,04175(10) | 1,12748(13) | 0,07725(4) | 0,0135(2) |
| S | 0,4535(2) | 0,6445(3) | 0,35698(10) | 0,0209(4) |
| O1 | 0,1473(5) | 1,1277(7) | 0,2880(2) | 0,0140(9) |
| H1 | 0,248(4) | 1,127(10) | 0,267(3) | 0,017* |
| O2 | 0,2646(5) | 0,6355(8) | 0,3240(3) | 0,0234(11) |
| O3 | 0,0786(5) | 0,8776(7) | 0,1441(2) | 0,0117(9) |
| H3 | 0,196(2) | 0,884(9) | 0,144(3) | 0,014* |
| O4 | -0,1550(5) | 0,8728(7) | 0,0177(2) | 0,0162(9) |
| H4 | -0,271(2) | 0,873(10) | -0,003(3) | 0,019* |
| O5 | -0,0762(5) | 0,8759(7) | 0,3548(2) | 0,0126(9) |
| H5 | -0,193(2) | 0,850(10) | 0,339(3) | 0,015* |

Окончание табл. 5

Таблица 5

| Позиция | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U_{eq} |
|---------|-------------|------------|-----------|------------|
| O6 | -0,1572(5) | 0,3810(7) | 0,0168(2) | 0,0137(9) |
| H6 | -0,2758(18) | 0,376(10) | 0,015(3) | 0,016* |
| O7 | 0,5563(6) | 0,7593(8) | 0,3044(3) | 0,0359(14) |
| O8 | 0,4878(5) | 0,7277(8) | 0,4376(3) | 0,0313(13) |
| N | 0,5373(8) | 0,3922(10) | 0,3635(4) | 0,0291(15) |
| HN1 | 0,528(8) | 0,298(9) | 0,322(3) | 0,035* |
| HN2 | 0,511(8) | 0,301(9) | 0,402(3) | 0,035* |

* U_{iso} .

Таблица 3

Некоторые межатомные расстояния (Å)
в структуре $Cu_3(OH)_5[SO_3(NH_2)]$

| | |
|-----------------|-----------------|
| Cu1 O1 1,910(4) | Cu2 O4 1,938(4) |
| Cu1 O1 1,923(4) | Cu2 O6 1,939(4) |
| Cu1 O3 1,969(4) | Cu2 O5 1,987(4) |
| Cu1 O5 1,976(4) | Cu2 O3 1,996(4) |
| Cu1 O2 2,601(4) | Cu2 O6 2,387(4) |
| Cu1 O2 2,707(4) | Cu2 O1 2,516(4) |
| Cu3 O4 1,951(4) | S4 O8 1,443(5) |
| Cu3 O6 1,959(4) | S4 O7 1,449(5) |
| Cu3 O5 2,004(4) | S4 O2 1,454(4) |
| Cu3 O3 2,008(4) | S4 N 1,635(6) |
| Cu3 O4 2,366(4) | |
| Cu3 O2 2,565(4) | |

Таблица 4

Водородные связи в структуре $Cu_3(OH)_5[SO_3(NH_2)]$

| <i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i> | <i>d</i> <i>D</i> — <i>H</i> , Å | <i>d</i> <i>H</i> — <i>A</i> , Å | <i>d</i> <i>D</i> — <i>A</i> , Å | \angle <i>D</i> — <i>H</i> — <i>A</i> , град. |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|
| O1—H1...O7 | 0,894(10) | 2,21(3) | 3,044(6) | 155(5) |
| O3—H3...N | 0,895(10) | 2,043(13) | 2,937(7) | 177(5) |
| O4—H4...O8 | 0,894(10) | 2,04(2) | 2,894(6) | 161(6) |
| O5—H5...O7 | 0,897(10) | 1,975(13) | 2,868(6) | 174(6) |
| O6—H6...O8 | 0,895(10) | 2,11(3) | 2,888(5) | 145(5) |
| N—HN1...O7 | 0,900(10) | 2,15(4) | 2,941(8) | 146(6) |
| N—HN2...O8 | 0,898(10) | 2,73(4) | 3,493(8) | 143(6) |

Результаты исследований и их обсуждение.

Химический состав изученного сульфата следующий (масс. %; электронно-зондовые данные, содержание водорода вычислено из расчета 7 атомов Н на формулу): Cu 50,69; N 3,71; S 7,85; O 34,91; $N_{выч}$ 1,90; сумма 99,06. Он отвечает эмпирической формуле $Cu_{2,97}N_{0,99}S_{0,91}O_{8,13}H_7$, что весьма близко к идеальной формуле $Cu_3NSO_8H_7 = Cu_3(OH)_5[SO_3(NH_2)]$.

Порошковая рентгенограмма нового сульфата меди (табл. 5) не имеет аналогов и может служить для его надежной диагностики.

Кристаллическая структура исследованного сульфата меди (рис. 2) уникальна — это соединение не только новое, но и является представителем нового структурного типа. В структуре выделяются три кристаллографически независимые позиции

Результаты расчета порошковой рентгенограммы
 $Cu_3(OH)_5[SO_3(NH_2)]$

| $I_{изм}$ | $d_{изм}$, Å | $I_{выч}$ * | $d_{выч}$, Å** | <i>hkl</i> |
|-----------|---------------|-------------|---------------------|----------------|
| 100 | 7,48 | 100 | 7,485 | 100 |
| 2 | 6,09 | 1 | 6,088 | -102 |
| 3 | 5,63 | 3 | 5,635 | 011 |
| 7 | 5,19 | 5 | 5,193 | 102 |
| 6 | 4,873 | 5 | 4,872 | 012 |
| 3 | 4,626 | 2 | 4,622 | -111 |
| 2 | 4,390 | 1 | 4,391 | 111 |
| 3 | 4,269 | 3 | 4,267 | -112 |
| 2 | 4,097 | 2 | 4,087 | 013 |
| 4 | 3,922 | 4 | 3,921 | 112 |
| 1 | 3,640 | 2 | 3,639 | -202 |
| 2 | 3,196 | 1 | 3,197 | -211 |
| 6 | 3,046 | 6 | 3,044 | -204 |
| 2 | 2,988 | 1, 1 | 2,991, 2,980 | 020, 114 |
| 6 | 2,797 | 4 | 2,799 | 006 |
| 15 | 2,774 | 17 | 2,770 | -106 |
| 3 | 2,716 | 3 | 2,715 | 121 |
| 20 | 2,637 | 15 | 2,638 | 023 |
| 3 | 2,549 | 3 | 2,549 | -123 |
| 9 | 2,500 | 1, 1, 4 | 2,503, 2,495, 2,495 | -302, 300, 106 |
| 31 | 2,435 | 14, 24 | 2,435, 2,432 | -206, 123 |
| 2 | 2,313 | 2 | 2,312 | -304 |
| 7 | 2,238 | 8 | 2,237 | -223 |
| 16 | 2,084 | 1, 13, 2 | 2,088, 2,084, 2,081 | 206, 223, 125 |
| 4 | 2,032 | 5 | 2,029 | -306 |
| 2 | 2,010 | 2 | 2,009 | 304 |
| 1 | 1,932 | 1 | 1,930 | -321 |
| 3 | 1,888 | 3 | 1,885 | -323 |
| 4 | 1,880 | 4 | 1,878 | 321 |
| 1 | 1,835 | 1 | 1,835 | 225 |
| 4 | 1,749 | 6 | 1,749 | 323 |
| 3 | 1,729 | 2 | 1,731 | 306 |
| 2 | 1,685 | 2 | 1,684 | -406 |
| 7 | 1,595 | 1, 8 | 1,597, 1,593 | 227, -129 |
| 7 | 1,585 | 1, 6 | 1,583, 1,583 | 325, 029 |
| 1 | 1,561 | 1 | 1,560 | 421 |
| 2 | 1,536 | 3 | 1,534 | -229 |
| 2 | 1,510 | 4 | 1,508 | 129 |
| 3 | 1,496 | 4 | 1,496 | 040 |
| 2 | 1,477 | 1 | 1,475 | 423 |
| 1 | 1,428 | 2 | 1,427 | -329 |
| 1 | 1,419 | 1 | 1,417 | -1.0.12 |
| 2 | 1,391 | 1, 2 | 1,392, 1,389 | 229, 240 |

* Включены только рефлексы с $I_{выч} \geq 1$; ** рассчитано для параметров элементарной ячейки, определенных из монокристаллических данных.

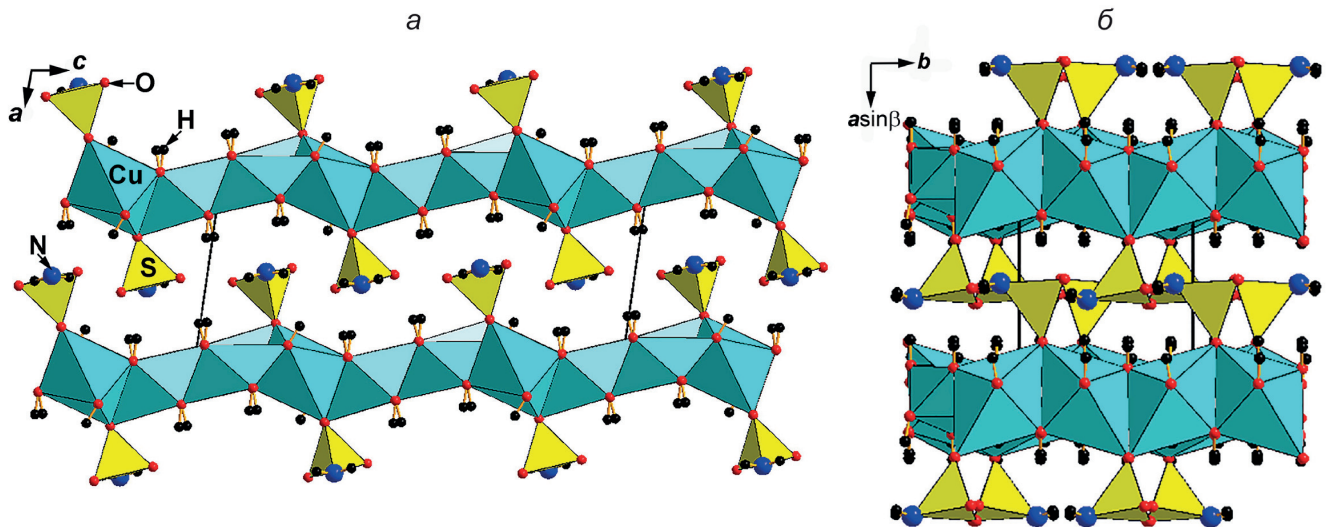


Рис. 2. Кристаллическая структура сульфата $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ в двух проекциях: вдоль оси b (а) и вдоль оси c (б)

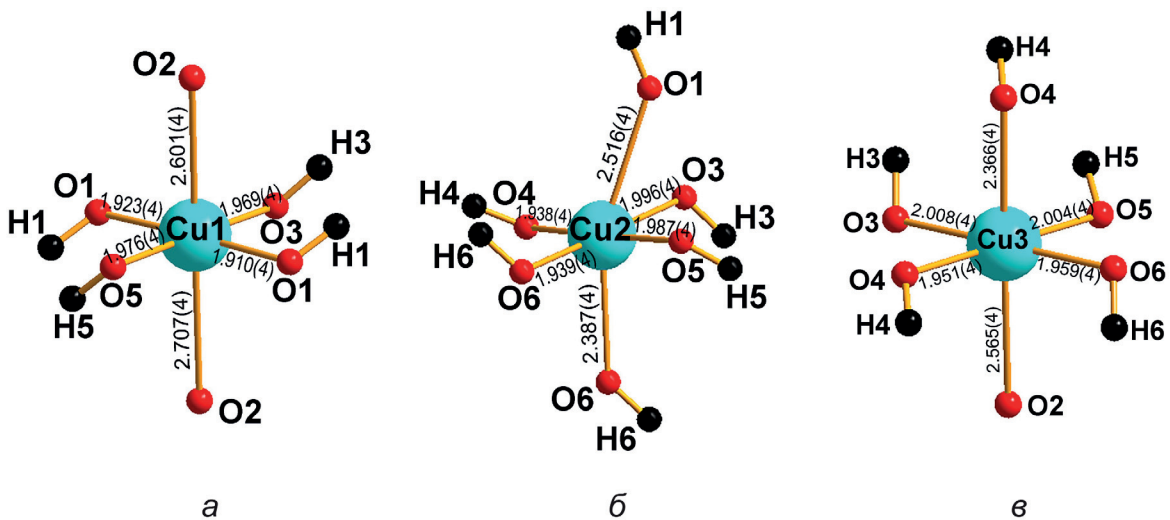


Рис. 3. Окружение медных полиэдров в структуре сульфата $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$

атомов Cu . Все катионы Cu^{2+} заселяют искаженные за счет эффекта Яна–Теллера октаэдры с четырьмя короткими расстояниями $\text{Cu}-\text{O}$ и двумя удлинненными (табл. 3). При этом окружение катионов Cu в разных позициях различается соотношением между анионами O^{2-} и группами $(\text{OH})^-$: $\text{Cu}_1\text{O}_2(\text{OH})_4$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_6$ и $\text{Cu}_3\text{O}(\text{OH})_5$ (рис. 3). Соединяясь через общие ребра, Cu -центрированные октаэдры образуют искаженные слои бруситового типа, лежащие в плоскости (100). С двух сторон к слоям из Cu -октаэдров через общие вершины присоединяются изолированные один от другого тетраэдры $\text{SO}_3(\text{NH}_2)$. Между собой соседние гетерополиэдрические слои, состоящие из Cu -октаэдров и тетраэдров $\text{SO}_3(\text{NH}_2)$, соединяются только через систему водородных связей.

ИК-спектроскопические данные для исследованного сульфата хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. В ИК-спектре этого соединения (рис. 4) в области $\text{O}-\text{H}$ -валентных колебаний (диапазон $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$) присутствуют четыре пика. Учитывая, что уширенная полоса при

3424 cm^{-1} представляет собой неразрешенный дублет, эти полосы соответствуют валентным колебаниям пяти неэквивалентных OH -групп, присутствующих в структуре изученного сульфата меди. Полосы при 3211 и 3293 cm^{-1} относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям группы

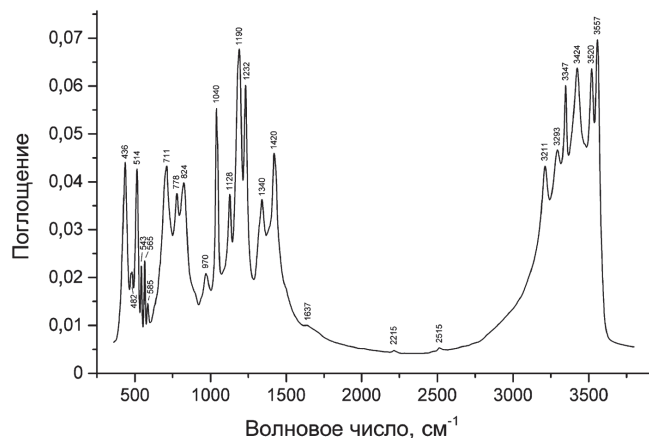


Рис. 4. Инфракрасный спектр сульфата $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$

NH_2 соответственно. Деформационным колебаниям валентных углов H-N-H и H-N-S соответствуют полосы при 1420 и 1340 см^{-1} . S-O -валентные колебания фрагмента SO_3 проявляются в виде полос при 1128 , 1190 и 1232 см^{-1} . Синглет при 1040 см^{-1} относится к валентным колебаниям с участием связей S-N и S-O (аналог невырожденной моды тетраэдра SO_4). Слабая полоса при 970 см^{-1} соответствует крутильным колебаниям группы NH_2 . Деформационные колебания фрагментов $\text{Cu}\cdots\text{O-H}$ проявляются в виде серии полос в интервале $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$. Полосы в диапазоне $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ относятся к смешанным деформационным колебаниям аниона SO_3NH_2^- с изменением углов O-S-O и O-S-N (в этой области также возможен резонанс с Cu-O -валентными колебаниями). Полоса при 436 см^{-1} соответствует колебаниям связи Cu-O . В области $1500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабые пики, относящиеся к комбинационным модам (при 2215 и 2515 см^{-1}) и адсорбированным молекулам воды (при 1637 см^{-1}). Отнесение полос ИК-спектра проведено с учетом данных [Hughes et al., 1975], за исключением полос в интервале $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$, которые, согласно указанной работе, должны быть отнесены к колебаниям связи S-N , что исключало бы единственно возможное отнесение сильного синглета при 1040 см^{-1} к невырожденной моде с участием связи S-N .

Не вызывает сомнения, что рассматриваемый сульфамат меди образовался при воздействии на медные минералы NO_3^- - и NH_4^+ -содержащих растворов, возникающих в карьере при растворении дождевыми или снеговыми водами невзорвавшихся остатков аммонита — взрывчатого материала на основе нитрата аммония NH_4NO_3 . В пользу этого свидетельствуют и возрастные соотношения карбонатов меди — малахита и азурита — с Cu-N-H-O -соединениями: последние всегда более поздние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Зап. РМО. 2017. Вып. 3. С. 104–107.

Касаткин А.В. Новые находки редких минералов на территории России. Ч. II // Минералогический альманах. 2021. Т. 26, № 2. С. 20–58.

Hughes M.N., lusty J.R., Barton T.J. Some metal sulphamates and their complexes with diamines and pyridine. Evidence for ambidentate behaviour and linkage isomerism of the sulphamate group // J. Chem. Soc. Dalton Transactions. 1975. P. 1478–1483.

Отметим, что октаэдры Cu^{2+} , совместно координированные лигандами O^{2-} и OH^- , в целом характерны именно для низкотемпературных кислородных соединений меди, формирующихся в зоне окисления халькогенидных руд, которые содержат медные сульфиды [Pekov et al., 2018].

В структурном отношении изученный сульфамат имеет некоторые общие черты с малахитом, у которого октаэдры $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ связаны в колонки, объединенные в слои анионами $[\text{CO}_3]^{2-}$. Отметим, что ранее был установлен и структурно охарактеризован сукцинат меди $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})$, возникший как продукт реакции азурита с раствором стирального порошка, содержащим янтарную кислоту [Rastsvetaeva et al., 1996]. Это тоже яркий пример техногенной соли Cu^{2+} , образовавшейся при взаимодействии медного минерала с агрессивным синтетическим соединением.

Заключение. Таким образом, рассматривать охарактеризованный в статье сульфамат и другие найденные в карьере Мурзинского золоторудного месторождения азотсодержащие медные соединения как полноправные минералы нельзя — это техногенные (антропогенные) вещества, которые возникли в природной (минеральной) системе, но для их появления необходимо было вмешательство человеческой деятельности.

Благодарности. Порошковое рентгенографическое изучение сульфамата меди осуществлено на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ. Работа выполнена с использованием дифрактометра XCaliburS CCD (МГУ).

Финансирование. Минералогические и структурные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-17-00050 для Н.В. Зубковой, И.В. Пекова, Д.Ю. Пушаровского).

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations — a unique family of natural compounds: crystal chemical review // Acta Crystallogr. 2018. Vol. B74. P. 502–518.

Rastsvetaeva R.K., Pushcharovsky D.Yu., Furmanova N.G., Sarp H. Crystal and molecular structure of $\text{Cu}(\text{II})$ succinate monohydrate or «Never wash copper minerals with detergents» // Zeitschrift für Kristallographie, 1996. Bd. 211. S. 808–811.

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. 2015. Vol. C71. P. 3–8.

Статья поступила в редакцию 06.06.2022,
одобрена после рецензирования 08.06.2022,
принята к публикации 22.11.2022