

ЛИТЕРАТУРА

1. Шмид Е., Боас В. Пластичность кристаллов в особенности металлических. М.; Л.: ГОНТИ, 1938.
2. Миаввидский М.Г., Освенский В.Б. Получение совершенных кристаллов. – В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975.
3. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
4. Хартман П. Структурная морфология корунда. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, ч. 91, вып. 6.
5. Eshelby I.D., Read W.T., Shockley W. Anisotropic elasticity with applications to dislocation theory. – Acta Metallurgica, 1953, vol. 1.
6. Foreman A.I.E. The elastic energy of a rhombus-shaped dislocation loop. – Acta Metallurgica, 1955, vol. 3.
7. Heinisch H.L., Sines Jr.G., Goodman J.W. Elastic stresses and self-energies of dislocation in anisotropic media: olivine, orthopyroxene, calcite and quartz. – J. of Geophys. Res., 1975, vol. 80, N 14.
8. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967.
9. Предводителев А.А., Троицкий О.А. Дислокации и точечные дефекты гексагональных кристаллов. М.: Атомиздат, 1976.
10. Классен-Неклюдова М.В., Богдасаров Х.С. и др. Рубин и сапфир. М.: Наука, 1974.
11. Тиллер У. Образование дислокаций при росте кристаллов из расплава. – В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
12. Левшин Е.С., Бульенков Н.А., Макеев Х.И. Особенности морфологии корунда, выращенного методом Чохральского. – В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979 вып. 28.

УДК 549.324.42

Р.А. ВИНОГРАДОВА, Л.И. БОЧЕК, О.Л. СВЕШНИКОВА, С.М. САНДОМИРСКАЯ,
Г.А. КРУТОВ, П. КАШПАР

СОСТАВ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРСДОРФИТА

Герсдорфит относится к группе кубических сульфоарсенидов кобальта и никеля, являясь никелевым аналогом более распространенного кобальтина. Герсдорфит обычен в гидротермальных арсенидных кобальт-никелевых месторождениях и в более редком своеобразном типе никелин-хромитовых жил; иногда устанавливается в сульфидных медно-никелевых, контактово-метасоматических и гидротермальных месторождениях в составе поздней наложенной никелевой минерализации.

В отличие от кобальтина, герсдорфит, как теперь установлено на его природных и синтезированных образцах, характеризуется сложным составом и вариациями пиритоподобной структуры.

Известно три типа герсдорфита [1–3]: 1) $Pa\ 3$ – кубический с неупорядоченным распределением мышьяка и серы в гантелях; 2) $P2_13$ – кубический с упорядоченным распределением анионов и 3) $P1$ – псевдокубический (триклинный) с неупорядоченным распределением мышьяка и серы и некоторым смещением анионных гантелей относительно идеальных позиций серы в пирите. Индикаторные для структуры герсдорфита отражения (001) и (011), на его порошковых диаграммах в первом случае отсутствуют, во втором – из них присутствует только отражение (011), и в третьем случае присутствуют оба отражения. Причем в последнем случае интенсивность отражения (001) количественно характеризует степень искажения кубической решетки герсдорфита, что в свою очередь, прямо коррелирует с силой оптической анизотропии [4].

Из данных многочисленных полных анализов герсдорфита [5–14] следует, что они очень редко отвечают стехиометричному герсдорфиту с формулой $NiAsS$. Усложнение состава идет за счет: 1) варьирующих содержаний мышьяка и серы; 2) изоморфного замещения никеля кобальтом и железом; 3) изоморфного замещения мышьяка сурьмой.

Значительные колебания в содержании мышьяка и серы выявлены на природных образцах герсдорфита Д. Клеммом [6] – от $MeAs_{1,6}S_{0,4}$ до $MeAs_{0,8}S_{1,2}$ и Б. Рознером [7] – от $MeAs_{1,63}S_{0,37}$ до $MeAs_{0,95}S_{1,05}$ при изменении атомного отношения As/S от 4,82 до 0,92. Еще значительно эти колебания в герсдорфите, синтезированном при $700^\circ C$ [15], когда наблюдался непрерывный ряд гомогенных составов от $NiAs_{1,77}S_{0,23}$ до $NiAs_{0,77}S_{1,23}$. Однако для образцов природного герсдорфита в большинстве случаев характерно преобладание мышьяка над серой, а недавно обнаружен и чисто мышьяковый крайний член – крутовит $NiAs_2$ со структурой упорядоченного герсдорфита $P2_13$ [16, 17]. Преобладание серы над мышьяком отмечается в герс-

Т а б л и ц а 1

Состав герсдорфита по данным электронно-зондового анализа

Номер образца	Характеристика образца в отраженном свете	Номер анализа	Содержание в вес. %:					
			Ni	Co	Fe	As	S	Sb
1	2	3	4	5	6	7	8	9
27a (зерно 1)	Зоны в серо-белых тонах, выражены ясно. Анализировалась белая (№ 1) и серая (№ 2) зоны	1	27,06	4,42	0,60	59,44	8,59	не обн.
		2	36,12	0,12	0,05	46,60	17,62	
27a (зерно 2)	Зоны в серо-белых тонах, выражены ясно. Более высокое отражение характерно для зон, богатых мышьяком	3	27,23	5,25	0,36	57,53	10,23	"
		4	30,48	3,42	0,29	52,94	13,47	"
		5	35,10	0,44	0,08	46,94	18,08	"
		6	34,09	1,35	0,04	47,36	17,90	"
		7	35,59	0,36	0,04	46,74	18,15	"
642/2 (зерно 1)	Ясно различимые зоны: белая (в центре) и розовато-сиреневая (с краю)	8	29,35	0,88	0,58	62,30	6,91	"
		9	23,49	0,51	10,76	47,94	17,47	0,23
642/2 (зерно 2)	Четко различимые зоны от центра к периферии: белая (№ 10), серовато-белая (№ 11) и розовато-сиреневая (№ 12)	10	30,21	0,38	0,56	61,08	7,57	0,65
		11	30,46	0,39	0,56	57,66	9,69	0,65
		12	23,44	0,60	10,67	47,91	17,35	0,31
642/2 (зерно 3)	Ясно различимые зоны: белая (в центре) и розовато-сиреневая (узкая, с краю)	13	30,52	0,36	0,79	58,29	9,28	0,69
		14	23,09	0,64	11,08	48,10	17,12	0,28
647/7 (зерно 1)	Зерно, состоящее из двух зон: белой в центре (№ 15) и розовато-сиреневой по периферии (№ 16) — пересекается серо-сиреневым прожилком (№ 17)	15	31,64	0,34	0,61	58,67	9,18	Не обн.
		16	28,55	0,30	7,41	46,01	18,54	"
		17	34,24	0,68	0,50	47,34	17,53	"
647/7 (зерно 2)	Зерно, состоящее от центра к периферии из трех зон: белой (№ 18), серовато-белой (№ 19) и узкой розовато-сиреневой (№ 20), — пересекается серо-сиреневым прожилком (№ 21)	18	30,46	0,39	0,54	60,84	7,77	"
		19	31,45	0,36	0,52	58,81	9,10	"
		20	27,50	0,35	7,99	45,43	18,55	"
		21	32,35	1,30	0,55	47,04	17,91	"
72/2	В свежеполированных аншлифах зональность не видна	22	27,05	4,39	0,28	59,09	9,40	Не обн.
		23	23,53	8,09	0,28	59,36	9,38	"
8348 (зерно 1)	Зональность слабо выявляется при старении аншлифов	24	20,06	8,18	4,38	54,09	12,68	"
		25	23,55	6,71	4,41	49,50	16,08	"
8348 (зерно 2) Б-2	в результате различного светового травления отдельных зон	26	23,20	4,59	5,21	54,37	13,04	"
		27	23,44	4,63	5,69	52,06	14,50	"
		28	33,01	1,33	0,32	51,00	14,91	"

	Коэффициенты в формуле:							Отношение (Ni : Co : Fe), приведенное к 100 ат. %	Атомное отношение As/S	Название по составу
	Сумма	Ni	Co	Fe	As	S	Sb			
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
100,11	0,86	0,14	0,02	1,48	0,50	—	—	84:14:2	2,96	Co-Г*
100,53	1,03	0,003	0,001	1,04	0,92	—	—	100:0:0	1,13	Г
100,60	0,85	0,16	0,01	1,40	0,58	—	—	83:16:1	2,41	Co-Г
100,61	0,91	0,10	0,01	1,24	0,74	—	—	89:10:1	1,68	Co-Г
100,64	1,00	0,01	0,002	1,05	0,94	—	—	99:1:0	1,12	Г
100,75	0,97	0,04	0,001	1,06	0,93	—	—	96:4:0	1,14	Г
100,80	1,01	0,01	<0,001	1,04	0,94	—	—	99:1:0	1,13	Г
100,08	0,95	0,03	0,02	1,59	0,41	—	—	95:3:2	3,88	Г
100,40	0,67	0,02	0,32	1,07	0,92	<0,01	—	66:2:32	1,16	Fe-Г
100,39	0,97	0,01	0,02	1,54	0,45	0,01	—	97:1:2	3,42	Г
99,41	0,97	0,01	0,02	1,43	0,56	0,01	—	97:1:2	2,57	Г
100,28	0,66	0,02	0,32	1,08	0,91	0,01	—	66:2:32	1,20	Fe-Г
99,93	0,97	0,01	0,02	1,45	0,54	0,01	—	97:1:2	2,70	Г
100,31	0,66	0,02	0,33	1,08	0,90	<0,01	—	65:2:33	1,20	Fe-Г
100,43	0,99	0,01	0,02	1,45	0,53	—	—	97:1:2	2,74	Г
100,81	0,80	0,01	0,22	1,01	0,96	—	—	77:1:22	1,05	Fe-Г
100,29	0,98	0,02	0,02	1,06	0,92	—	—	96:2:2	1,15	Г
100,00	0,98	0,01	0,02	1,53	0,46	—	—	97:1:2	3,33	Г
100,23	0,99	0,01	0,02	1,45	0,53	—	—	97:1:2	2,74	Г
99,82	0,78	0,01	0,24	1,01	0,96	—	—	75:1:24	1,05	Fe-Г
99,15	0,93	0,04	0,02	1,06	0,95	—	—	94:4:2	1,12	Г
100,21	0,85	0,14	0,01	1,46	0,54	—	—	85:14:1	2,70	Co-Г
100,64	0,74	0,25	0,01	1,46	0,54	—	—	74:25:1	2,70	Co-Г
99,39	0,61	0,25	0,14	1,29	0,71	—	—	61:25:14	1,82	Fe-Co-Г
100,25	0,69	0,19	0,13	1,13	0,86	—	—	68:19:13	1,31	Fe-Co-Г
100,41	0,70	0,14	0,16	1,28	0,72	—	—	70:14:16	1,78	Fe-Co-Г
100,33	0,68	0,14	0,18	1,21	0,79	—	—	68:14:18	1,53	Fe-Co-Г
100,63	0,97	0,03	0,01	1,18	0,81	—	—	96:3:1	1,46	Г

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
У-8 (зерно 1)		29	22,86	11,69	1,82	42,54	21,32	"
У-8 (зерно 2)		30	20,15	14,28	1,83	42,49	21,27	"
		31	25,6	9,01	1,81	42,60	21,36	"
236		32	11,05	20,15	3,86	47,63	17,59	"
		33	15,00	16,05	3,84	47,70	17,65	"

* Названия по составу: Г – герсдорфит (собственно герсдорфит); Со-Г – кобальтсодержащий герсдорфит; Fe-Г – железосодержащий герсдорфит; Fe-Со-Г – железо-кобальтсодержащий герсдорфит

дорфите реже, и отклонение от стехиометрии при этом незначительное. Несмотря на варьирующие содержания мышьяка (35–64 вес.%) и серы (6–22,5 вес.%) в герсдорфите, атомное отношение $(Ni + Co + Fe)/(As + S)$ близко к 0,5.

Содержание никеля в герсдорфите колеблется от 15 до 35–40 вес.%. Содержание изоморфного железа и кобальта изменяется от следов до 14–18 вес.%. Однако теперь известны и более высокие концентрации кобальта, характерные уже для промежуточных членов ряда герсдорфит – кобальтин [9, 10, 18].

Примеси сурьмы, часто присутствующей в составе герсдорфита, обычно не превышают 1–2 вес.%. Реже встречающиеся более высокие ее содержания (7–12 вес.%) характеризуют уже переход герсдорфита к мало изученной пока его разновидности – кориниту.

Параметр a_0 природного герсдорфита изменяется от 5,60 до 5,719 Å. На синтезированных образцах герсдорфита показано, что величина a_0 зависит, с одной стороны, от изоморфных примесей кобальта и железа [6], а с другой – от соотношения мышьяка и серы [15]. Герсдорфит состава $NiAsS$ имеет $a_0 = 5,695$ Å. Вхождение кобальта и железа уменьшает эту величину. С увеличением содержания мышьяка a_0 растет и для наиболее богатого мышьяком герсдорфита состава $NiAs_{1,77}S_{0,23}$ достигает величины 5,73 Å, а в крутовите $NiAs_2$ – составляет 5,794 Å. Наоборот, с увеличением содержания серы a_0 уменьшается и для состава $NiAs_{0,77}S_{1,23}$ имеет величину 5,68 Å. Примеси сурьмы, подобно мышьяку, также увеличивают a_0 . Из сказанного становятся понятными значительные колебания параметра a_0 природного герсдорфита, поскольку совершенно очевидно, что величина a_0 является сложной функцией сильно варьирующего состава минерала.

В свете изложенного вполне естественно допустить и колебания оптических характеристик герсдорфита. Поэтому неудивительно, что приводимые в литературе [11–14, 19–24] сведения о характере спектров отражения и абсолютных значениях коэффициентов отражения герсдорфита не однозначны, что не позволяет эффективно использовать их при диагностике герсдорфита в отраженном свете. Вопрос же о связи оптических свойств герсдорфита с его составом в литературе освещен совершенно недостаточно. Можно привести единичные работы, где исследована эта зависимость. Так, для промежуточных членов ряда кобальтин-герсдорфит в зависимости от соотношения Со и Ni показано и промежуточное положение их спектров отражения в "вилке" между спектрами отражения кобальтина и герсдорфита [21, 24]. В другом случае установлена прямая зависимость между коэффициентом отражения герсдорфита при $\lambda = 546$ нм и отношением в нем Ni/Fe [13]; однако сделанный вывод нельзя считать однозначным, так как в анализах изучавшегося герсдорфита параллельно с увеличением содержания Ni (уменьшением содержания Fe) увеличивается содержание As (уменьшается содержание S).

В статье излагаются результаты изучения состава, рентгеноструктурных особенностей и оптических свойств герсдорфита, обсуждаются выявленные между ними зависимости. Состав, оптические свойства и рентгеноструктурные характеристики определялись в шлифах на одном и том же участке. Контроль за однородностью осуществлялся в обычном микроскопе и на микроанализаторе.

Исследования проводились на 8 образцах из месторождений СССР (Акхем – 8348 и Узун-Ой – У-8 в Туве; Бериккульское в Кузнецком Алатау – Б-2), ЧССР (Добшина – 56

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
100,23	0,63	0,32	0,05	0,92	1,08	—	63:32:5	0,85	Со-Г
100,04	0,56	0,39	0,05	0,92	1,08	—	56:39:5	0,85	Со-Г
100,38	0,70	0,25	0,05	0,92	1,08	—	70:25:5	0,85	Со-Г
100,28	0,32	0,57	0,12	1,07	0,92	—	32:56:12	1,16	Никель- содержа- щий ко- бальтин
100,24	0,34	0,55	0,12	1,07	0,92	—	34:54:12	1,16	

642/2 и 647/7) и Марокко (рудный район Бу-Аззер — 27 а, 72/2 и 236). За исключением Узунойского рудопроявления, все месторождения относятся к типу мышьяково-кобальт-никелевых гидротермальных месторождений. В образцах из этих месторождений герсдорфит везде наблюдался в тесной ассоциации с никелином, наряду с которым отмечались раммельсбергит, парараммельсбергит, сафлорит и кубические арсениды группы скуттерудита. Узунойское рудопроявление относится к типу кобальтсодержащих медных жил. Герсдорфит здесь ассоциирует с блеклой рудой, борнитом и халькозином, в которых образует вкрапленность различной густоты и размеров.

В отраженном свете свежеполированные образцы герсдорфита изотропны. Некоторые из них (обр. 27 а, 642/2, 647/7) обнаружили свойственную минералу отчетливую зональность, которая столь же четко видна и при исследовании на микрозонде в обратно-рассеянных или поглощенных электронах и в соответствующих характеристических рентгеновских лучах. В других образцах (обр. 8348, Б-2, 72/2, У-8 и 236) зональность герсдорфита а аншлифах проявлялась некоторое время спустя, вследствие различного светового травления зон. Хотя в свежеполированных аншлифах такая зональность не воспринимается глазом, она выявляется травлением HNO_3 и также обнаруживается на микрозонде, но не столь контрастно, как в первом случае.

Количественный локальный рентгеноспектральный анализ герсдорфита проводился на микроанализаторе "Камебакс" французской фирмы "Камека" на выявленные в результате качественного анализа элементы: Ni, Co, Fe, As, S и Sb. Режим съемки: напряжение 20 кВ, ток 6 нА, диаметр зонда 1–1,5 мкм. Эталонами служили синтетические GaAs, FeS₂ и химически чистые Ni, Co, Fe и Sb. Сурьма анализировалась по линии L_{α} ; все остальные элементы — по линии K_{α} . Усреднение интенсивности рентгеновского излучения велось по 10 точкам с экспозицией в 10 секунд. Относительные интенсивности пересчитывались на концентрации по программе "Карат" на ЭВМ "ЕС-1022". Пересчет химических анализов на формулы проводился, исходя из суммы коэффициентов в теоретической формуле герсдорфита, равной трем.

Результаты 33 электронно-зондовых анализов приведены в табл. 1. Представленные анализы обнаруживают значительные колебания в содержаниях Ni, Co, Fe, As и S. Небольшие количества Sb обнаружены лишь в образцах из месторождения Добшина (ан. 9–14). Атомные отношения As/S по анализам варьируют от 0,85 до 3,88, однако в подавляющем большинстве случаев отмечается преобладание мышьяка над серой. Атомное отношение $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Fe})/(\text{As} + \text{S})$, несмотря на колеблющиеся содержания металлов семейства железа, мышьяка и серы, близко к 0,5, составляя в подавляющем большинстве анализов величину 0,5–0,51. Из приведенных анализов к герсдорфиту могут быть отнесены ан. 1–31, в которых Ni преобладает над Co и Fe. Анализы 32 и 33 соответствуют никельсодержащему кобальтину, поскольку в них Co преобладает над Ni. Среди анализов герсдорфита, в свою очередь, можно выделить две группы составов: 1) характеризующиеся сильно варьирующими содержаниями As (46,60–62,30 вес.%) и S (6,91–17,53 вес.%) и незначительными содержаниями изоморфных примесей Co и Fe (суммарно менее 2 вес.%) — собственно герсдорфит (ан. 2, 5–8, 10, 11, 13, 15, 17–19, 21, 28); 2) при варьирующих содержаниях As (42,49–59,36 вес.%) и S (9,38–21,36 вес.%) характеризующиеся значительными концентрациями или Co (3,42–14,28 вес.%) или Fe (7,41–11,08 вес.%), или одновременно Co и Fe (суммарно

Таблица 2

Результаты рентгеновского изучения герсдорфита

Номер образца	анализа	Интенсивные линии дебаеграмм ($d; I$)	a_0 (Å)	Пространственная группа
27а	1	2,866 (6); 2,565 (10); 2,339 (8); 1,729 (9); 1,533 (4)	5,733 ± 0,003	<i>Pa</i> 3
642/2	8	2,866 (3); 2,34 (9); 1,737 (8); 1,536 (5)	5,75 ± 0,01	<i>Pa</i> 3
То же	9	2,854 (8); 2,552 (10); 2,332 (8); 1,716 (8); 1,519 (4)	5,702 ± 0,007	<i>Pa</i> 3
8348	24	2,849 (7); 2,555 (10); 2,329 (8); 1,719 (8)	5,704 ± 0,004	<i>Pa</i> 3
У-8	30	4,19 (3); 2,831 (7); 2,537 (10); 2,312 (9); 1,708 (8)	5,667 ± 0,005	<i>P2</i> ₁ 3
236	32	2,831 (8); 2,544 (10); 2,313 (9); 1,711 (8); 1,569 (4)	5,664 ± 0,004	<i>Pa</i> 3

Условия съемки: λ Cu; 40 КВ—5 мА; D — 57,3 мм; $d_{\text{образца}}$ — 0,2 мм; внутренний стандарт — Ge.

до 12,5 вес.%), названные соответственно герсдорфитом кобальтосодержащим (ан. 1, 3, 4, 22, 23, 29, 30, 31), железосодержащим (ан. 9, 12, 14, 16, 20) и железо-кобальтосодержащим (ан. 24—27). Никельсодержащий кобальтин (обр. 236, ан. 32 и 33) по характеру изоморфных отношений примыкает к кобальтсодержащему герсдорфиту, составляя с ним единый изоморфный ряд.

Результаты рентгеновского изучения 5 образцов герсдорфита и образца никельсодержащего кобальтина, проводившегося микрометодом с помощью резинового шарика, приведены в табл. 2. Полученные дебаеграммы хорошо сопоставляются с эталонным герсдорфитом, а никельсодержащий кобальтин — еще и с кобальтином [25]. Параметр a_0 в изучавшихся образцах колеблется от 5,664 до 5,75 Å. Точность измерения в 5 образцах составила ± 0,003—0,007 Å и лишь в одном образце из-за невысокого качества рентгенограммы — ± 0,01 Å. Зависимость a_0 от состава имеет ту же тенденцию, которая была установлена для синтезированных образцов герсдорфита [6, 15]. Так, наиболее высокие значения $a_0 = 5,75$ —5,733 Å, как и положено, наблюдаются у образцов с наиболее высокими содержаниями As (ан. 1 и 8). При этом меньшее значение a_0 соответствует образцу с меньшим содержанием As и изоморфными примесями Co и Fe (ан. 1), которые закономерно понижают a_0 . Наименьшее значение $a_0 = 5,667$ Å выявлено у кобальтсодержащего герсдорфита (ан. 30), характеризующегося значительными изоморфными примесями Co и преобладанием в составе S над As, что по сравнению со стехиометричным герсдорфитом приводит к понижению значения a_0 .

Близкий параметр a_0 (5,664 Å) имеет и никельсодержащий кобальтин (ан. 32), занимающий по составу промежуточное положение между герсдорфитом и кобальтином, что в этом случае приводит и к промежуточному значению его a_0 в сравнении с a_0 кобальтина (5,58 Å) и a_0 герсдорфита (5,695 Å). Среди изученных образцов герсдорфита промежуточное значение a_0 (5,702—5,704 Å) характерно для железосодержащего (ан. 9) и железо-кобальтсодержащего (ан. 24) герсдорфита с невысокими содержаниями мышьяка. В структурном отношении преобладает герсдорфит с неупорядоченным распределением мышьяка и серы (пр. гр. *Pa* 3). Упорядоченное их распределение выявлено только в одном образце герсдорфита (У-8), для которого характерна пр. гр. *P2*₁3.

Исследование спектров отражения герсдорфита проводилось на трех приборах: микроспектрофотометре 01 фирмы "Opton" и микроспектрофотометрических установках ФМЭ-1, усовершенствованной в ЦНИГРИ, и ФМЭЛ-1, приспособленной для измерения в ближней ультрафиолетовой области. Условия измерения отражены в табл. 3.

Таблица 3

Условия измерения спектров отражения герсдорфита на различных приборах

№ п/п	Тип прибора	Интервал измерения в нм	Эталон	Объектив	Размер зонда, мк	Точность измерения, % отн.
1	01 фирмы "Opton"	420—700	WTiC	40 × 0,85	3	1
2	ФМЭ-1	460—1000	Si	21 × 0,40	20	2
3	ФМЭЛ-1	300—600	Si	10 × 0,20	20 × 30	2

За основу по форме и абсолютным значениям были приняты кривые дисперсии коэффициентов отражения, измеренные на микроспектрофотометре 01 фирмы "Opton". Данные по коэффициентам отражения (R), полученные на ФМЭ-1 и ФМЭЛ-1, сопоставлялись в области перекрытия спектров с данными, полученными для тех же образцов на приборе 01. Следует отметить, что для каждого образца отличия в форме кривых, полученных на разных приборах, отсутствовали, а абсолютные значения R , как правило, совпадали. В тех случаях, когда имело место расхождение в абсолютных значениях R (не превышавшее однако 1,5–2%), последние приводились к абсолютным значениям R , полученным на приборе 01. В таком виде значения R приводятся на рис. 1–3 и в табл. 4. К сожалению, технические возможности приборов ФМЭ-1 и ФМЭЛ-1 не позволили получить коэффициенты отражения для мелких зерен и тонких зон.

На рис. 1 и 2 показаны спектры отражения герсдорфита, соответствующие двум выделенным по составу группам (табл. 1), а также спектры кобальтина и крутовита [16].

Спектры отражения собственно герсдорфита (рис. 1) в зависимости от соотношения As и S в минерале различны как по форме, так и по абсолютным значениям R . Герсдорфит, близкий по составу к стехиометричному (ан. 2 – $As_{1,04} = 46,6$ вес.%, $As/S = 1,13$; ан. 17, 21 – $As_{1,06} = 47,34–47,04$ вес.%, $As/S = 1,15–1,12$), характеризуется сложным профилем дисперсионной кривой R , имеющим четко проявленный максимум в интервале $\lambda = 360–420$ нм и минимум при $\lambda = 560–660$ нм. В ближней инфракрасной области коэффициенты отражения R незначительно возрастают с увеличением длины волны. Коэффициент отражения в минимуме при $\lambda = 590$ нм равен для изученных образцов соответственно 44,7 и 45,5% абс. С увеличением содержания мышьяка в собственно герсдорфите до 51 вес.% (ан. 28 – $As_{1,18}$, $As/S = 1,46$) минимум на кривой R начинает сглаживаться, абсолютные значения R возрастают и при $\lambda = 590$ нм составляют 48,4 абс.%. Для образцов с максимальным содержанием мышьяка (ан. 15, 19 – $As_{1,45} = 58,67–58,81$ вес.%, $As/S = 2,74$; ан. 18 – $As_{1,53} = 60,84$ вес.%, $As/S = 3,33$; ан. 8, 10 – $As_{1,59–1,54} = 62,30–61,08$ вес.%, $As/S = 3,88–3,42$) на кривой дисперсии R характерно уже исчезновение минимума в интервале $\lambda = 560–660$ нм и появление нового слабо выраженного минимума в области 420–480 нм, наряду со слабо выраженным максимумом в интервале 400–440 нм. В ультрафиолетовой области коэффициенты отражения на спектрах этих минералов убывают, а в инфракрасной области кривые дисперсии R почти горизонтальны. Коэффициенты отражения для этой группы образцов при $\lambda = 590$ нм соответственно с увеличением As равны 53,8% (ан. 15, 19); 55,4% (ан. 18) и 56,7 (ан. 8, 10). По форме и абсолютным значениям кривые дисперсии R собственно герсдорфита с наиболее высокими содержаниями As приближаются к кривой R крутовита. Последний, будучи мышьяковистым аналогом герсдорфита, является закономерно более высокоотражающим минералом (при $\lambda = 590$ нм, $R = 66\%$ абс.). Наметившийся на кривых R образцов герсдорфита (ан. 18, 8, 10) прогиб в интервале $\lambda = 420–480$ нм более четко выражен у крутовита и расположен в области 460–540 нм. Максимум в коротковолновой области спектра также выражен более четко и незначительно смещен (на 10–20 нм) в длинноволновую сторону.

Зависимость R герсдорфита при $\lambda = 590$ нм от состава и прежде всего от соотношения As и S иллюстрирует график на рис. 3. Для собственно герсдорфита намечается прямое возрастание коэффициента R при $\lambda = 590$ нм с увеличением содержания As . Полное замещение серы мышьяком в ряду герсдорфит $NiAsS$ – крутовит $NiAs_2$ вызывает увеличение абсолютных значений R на 17,5%. Учитывая, что герсдорфит изотропен и хорошо полируется, а разброс в определении абсолютных значений R не превышает 1,5% (установлено опытным путем при многократном измерении образцов), на основании выявленной зависимости возможно определение мышьяка в собственно герсдорфите с точностью $(\pm) 0,07–0,08$ формульного коэффициента, что соответствует $(\pm) 3–4$ вес. %.

Представленные на рис. 2 спектры отражения кобальт-, железо- и железо-кобальтсодержащих герсдорфитов с варьирующими содержаниями мышьяка и серы имеют свои особенности. По форме кривых они практически не отличимы между собой, но четко отличаются как от кобальтина [21], так и от стехиометричного герсдорфита. Различия в абсолютных значениях R рассматриваемой группы герсдорфитов в значительной степени обусловлены вариациями в содержаниях мышьяка и серы. Так, кобальтсодержащий герсдорфит с более высоким содержанием кобальта (ан. 30–14,28 вес.% Co) имеет меньшие значения R по сравнению с кобальтсодержащим герсдорфитом с менее

Таблица 4

Значения коэффициентов отражения герсдорфита различного химического состава

Образец	Анализ в табл. 1	Коэффициенты отражения (R , %) при λ (нм)									
		320	340	380	420	460	500	540	580	620	
27а	1	52,3	52,4	53,3	54,5	54,5	54,6	54,7	55,0	55,1	
	2	49,3	49,7	50,0	49,7	48,3	46,7	45,3	44,8	44,6	
	4				51,0	50,8	50,3	50,1	50,1	50,2	
642/2	8	54,1	54,4	55,2	56,6	56,2	56,4	56,6	56,7	56,7	
	9	46,4	46,4	46,4	46,6	47,5	48,0	48,3	48,8	49,0	
647/7	15				53,0	53,2	53,4	53,6	53,8	54,0	
	16	46,1	46,2	46,2	46,4	47,0	47,5	48,0	48,4	48,8	
	17				49,4	48,0	46,8	45,9	45,5	45,6	
	18	53,0	53,1	53,5	54,6	54,6	54,8	55,2	55,4	55,4	
72/2	22				53,0	53,1	53,3	53,6	54,2	54,3	
	23				53,2	53,4	53,7	54,2	54,5	54,7	
8348	24				51,0	52,0	52,1	52,4	52,8	53,2	
	25				47,5	49,2	49,7	50,0	50,4	50,8	
	27				50,4	51,2	51,5	51,7	52,2	52,5	
Б-2	28				51,0	49,6	49,0	48,5	48,4	48,6	
У-8	30	41,8	41,8	42,5	45,0	46,5	46,7	47,3	48,0	48,4	
236	32	44,4	44,5	44,8	46,5	48,0	48,8	49,2	49,8	50,3	

высоким содержанием кобальта (ан. 1, 22, 23 – сод. Со 4,42; 4,39; 8,09 вес.%), что совершенно очевидно связано с меньшим содержанием мышьяка в первом случае (ан. 30 $As_{0,92} = 42,49$ вес.%, $As/S = 0,85$) и большим – во втором (ан. 1, 22, 23 – $As_{1,48-1,46} = 59,44-59,09$; $As/S = 2,96-2,70$).

Характерно, что никелевый кобальтин (обр. 236, ан. 32), имеющий самое высокое содержание кобальта (20,15 вес.%), занимает по значению R промежуточное положение между ними, характеризуясь и промежуточными содержаниями мышьяка ($As_{1,07} = 47,63$ вес.%; $As/S = 1,16$). В то же время можно видеть, что при равных содержаниях мышьяка в кобальтсодержащем герсдорфите (ан. 22,23) с увеличением со-

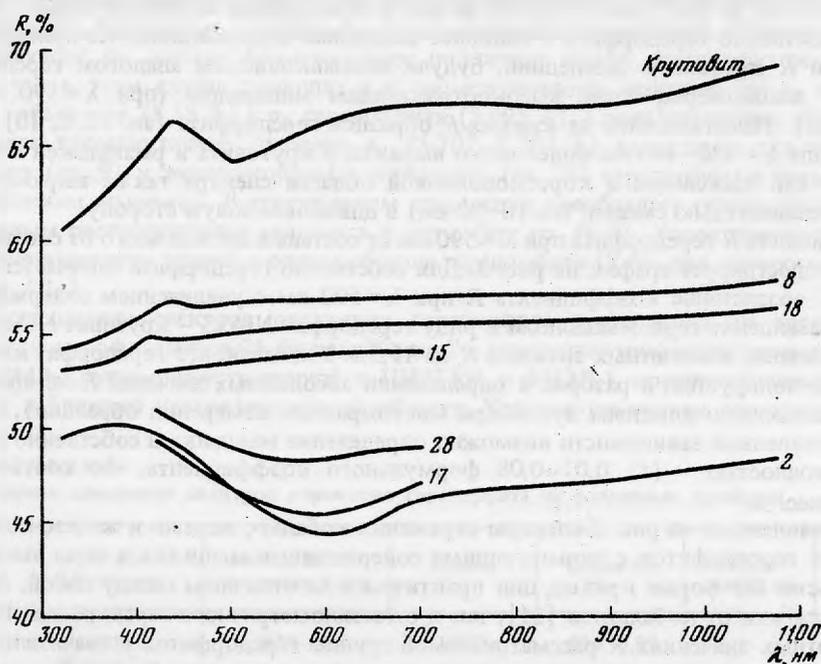


Рис. 1. Кривые дисперсии R герсдорфита с различным соотношением мышьяка и серы
Номера кривых соответствуют номерам анализов в табл. 1

Коэффициенты отражения (R , %) при λ (нм)										Примечание
660	700	740	780	820	860	900	940	980		
55,1	55,1	55,4	55,4	55,5	55,6	55,6	55,6	55,7		
45,3	46,4	46,7	46,8	46,9	47,0	47,2	47,4	47,6		
50,4	50,6									
56,8	56,9	57,0	57,0	57,0	57,1	57,2	57,3	57,4	Данные аналогичны для образцов с анализами:	10
49,2	49,4	49,6	49,6	49,7	49,9	50,0	50,2	50,4		12,
										14
54,0	54,0									19
49,0	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5	49,6	49,8	49,9		20
46,2	46,9									21
55,4	55,4	55,6	55,6	55,6	55,7	55,8	55,8	56,0		
54,4	54,5									
54,8	54,9									
53,2	53,3									26
51,0	51,0									
52,6	52,6									
48,9	49,0									
48,7	48,9	49,0	49,0	49,0	49,0	49,1	49,1	49,1		31
50,6	51,0	51,2	51,5	51,8	52,1	52,3	52,5	52,6		33

держания кобальта значения R несколько возрастают. Та же тенденция (рис. 2) увеличения значений R прежде всего от увеличения содержания мышьяка (уменьшения содержания серы) наблюдается и у железосодержащего герсдорфита (ан. 16 и 9 - $As_{1,01-1,07} = 46,01-47,94$ вес.%, $As/S = 1,05-1,16$), и у железо-кобальтсодержащего герсдорфита (ан. 25, 27, 24 - $As_{1,13-1,29} = 49,50-54,09$ вес.%, $As/S = 1,31-1,82$), и в целом у всех представителей рассматриваемой группы.

Сравнивая кривые R кобальт-, железо- и железо-кобальтсодержащих герсдорфитов (рис. 2) с кривыми R собственно герсдорфита (рис. 1), можно отметить следую-

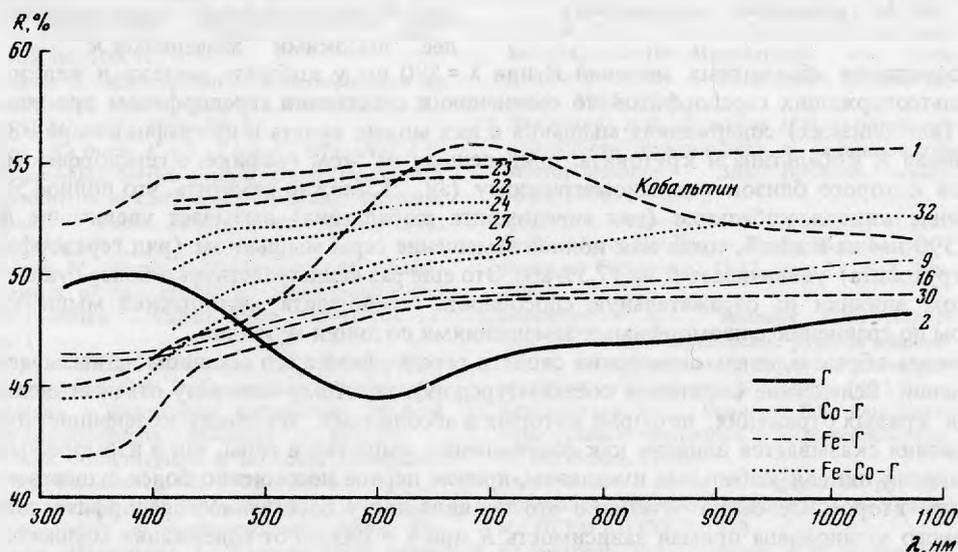


Рис. 2. Кривые дисперсии R герсдорфита (Γ), кобальтсодержащего герсдорфита ($Co-\Gamma$), железосодержащего герсдорфита ($Fe-\Gamma$) и железо-кобальтсодержащего герсдорфита ($Fe-Co-\Gamma$)

Номера кривых соответствуют номерам анализов в табл. 1

Образец кобальтина из месторождения Дашкесан (АзССР); R (в %) при $\lambda = 320, 340, 380, 420, 460, 500, 540, 580, 620, 660, 700, 740, 780, 820, 860, 900, 940, 980$ нм - 45,0; 45,2; 45,5; 46,7; 47,8; 48,7; 50,4; 52,6; 54,8; 55,8; 56,0; 55,6; 54,9; 54,0; 53,0; 52,4; 52,2; 52,0; состав (вес. %): $Co - 35,0$; $Fe - 1,75$; $Ni - 0,98$; $As - 43,16$; $S - 18,48$; сумма 99,37; структура типа $P2_13$; $a_0 = 5,58$ А

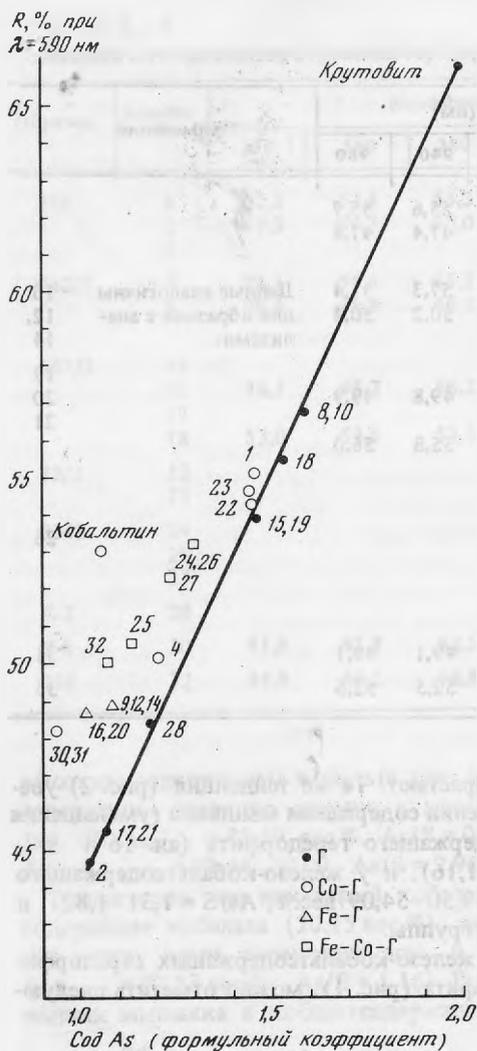


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения R при $\lambda = 589$ нм от содержания мышьяка в герсдорфите (Γ), кобальтсодержащем герсдорфите ($Co-\Gamma$), железосодержащем герсдорфите ($Fe-\Gamma$) и железо-кобальтсодержащем герсдорфите ($Fe-Co-\Gamma$)

Цифры соответствуют номерам анализов в табл. 1

щее. При небольших вариациях содержания As и S в составе, кобальт-, железо- или железо-кобальтсодержащие герсдорфиты (ан. 30, 31 — $As_{0,92}$; ан. 9, 12, 14, 16, 20 — $As_{1,01}$ — 1,08; ан. 25 — $As_{1,13}$) по спектрам отражения резко отличаются от собственно герсдорфита с такими же содержаниями мышьяка (ан. 2, 17, 21, 28 — $As_{1,04}$ — 1,18). Они имеют простой профиль кривой R , характеризующийся возрастанием отражения от ультрафиолетовой области к инфракрасной. Минимум, столь характерный для собственно герсдорфита с близким к стехиометричному составом, на их кривых отсутствует, а коэффициенты отражения при $\lambda = 590$ нм по сравнению с собственно герсдорфитом значительно выше и изменяются в пределах 48,1–48,8% абс. (рис. 3). Кобальт- и железо-кобальтсодержащие герсдорфиты с более высокими содержаниями мышьяка (ан. 22, 23 и 24, 27; $As_{1,21}$ — 1,46) по форме кривых R аналогичны собственно герсдорфитам с такими же содержаниями мышьяка (ан. 15, 19), но в отличие от последних характеризуется несколько более высокими значениями R .

Возрастание абсолютных значений R при $\lambda = 590$ нм у кобальт-, железо- и железо-кобальтсодержащих герсдорфитов по сравнению с собственно герсдорфитом при равных (или близких) содержаниях мышьяка в них можно видеть и из графика на рис. 3. Оценивая R кобальтина и крутовита, приведенных на этом графике, с герсдорфитом, состав которого близок к стехиометричному (ан. 2), можно отметить, что полное замещение никеля кобальтом (ряд герсдорфита—кобальтина) вызывает увеличение R при 590 нм на 8 абс.%, тогда как полное замещение серы мышьяком (ряд герсдорфита—крутовита) увеличивает R на 17,5% абс. Это еще раз свидетельствует о более существенном влиянии на отражательную способность герсдорфита соотношения мышьяка и серы по сравнению с изоморфными замещениями по линии металлов.

Таким образом, связь оптических свойств герсдорфита с его составом не вызывает сомнений. Вследствие сложности состава герсдорфита, этому минералу отвечает целая серия кривых отражения, на форме которых и абсолютных значениях коэффициентов отражения сказывается влияние как соотношения мышьяка и серы, так и изоморфных замещений никеля кобальтом и железом, причем первое несомненно более существенно, чем второе. Особенно отчетливо это проявляется у собственно герсдорфита, для которого установлена прямая зависимость R при $\lambda = 590$ нм от содержания мышьяка.

В изученных образцах при небольших вариациях в содержаниях мышьяка и серы ($As/S = 0,85-1,46$; $As_{0,92-1,18}$) по форме кривых отражения и абсолютным значениям R четко выделяются, с одной стороны, собственно герсдорфит, а с другой — кобальт-, железо- и железо-кобальтсодержащий герсдорфит. Однако последние по форме кривых отражения между собой практически не различимы. С увеличением содержания мышьяка (и атомного отношения As/S) в составе кобальт-, железо- и железо-кобальт-

содержащих герсдорфитов их спектры отражения, по-прежнему существенно не различаясь между собой по форме, становятся не отличимы и от спектров отражения собственно герсдорфита с такими же соотношениями мышьяка и серы, хотя абсолютные значения R у них в сравнении с R собственно герсдорфита несколько возрастают.

Что касается влияния на оптические свойства структурных изменений в герсдорфите (порядок — беспорядок в рамках кубической структуры, отвечающей пр. гр. типа $P2_13$ и $Pa3$), то выявить его на исследованных образцах герсдорфита не удалось. Так, при наличии неупорядоченной структуры типа $Pa3$ железосодержащий (ан. 9), кобальтсодержащий герсдорфит (ан. 1) и собственно герсдорфит (ан. 8) имеют различные кривые отражения, которые невозможно не увязывать с составом этих образцов. В то же время крутовит и приближающийся к нему по составу и форме кривой отражения герсдорфит (ан. 8) имеют различную степень упорядоченности (первый относится к типу $P2_13$, второй — к типу $Pa3$), а кобальтсодержащий герсдорфит (ан. 30; тип $P2_13$), аналогичный по структуре с крутовитом, имеет отличную от него кривую отражения. Все это дает основание сделать вывод, что если влияние степени упорядоченности герсдорфита на его оптические свойства имеет место, то совершенно очевидно, что оно не столь сильное, чтобы противостоять влиянию состава, с которым главным образом и связаны оптические свойства герсдорфита. Вероятно, результат влияния степени упорядоченности на оптические свойства герсдорфита следует ожидать в образцах с одинаковым составом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bayliss P., Stephenson N.C. The crystal structure of gersdorffite. — *Miner. Mag.*, 1967, vol. 36, N 277.
2. Bayliss P., Stephenson N.C. The crystal structure of gersdorffite (III), a distorted and disordered pyrite structure. — *Miner. Mag.*, vol. 36, N 283.
3. Bayliss P. The crystal structure of disordered gersdorffite. — *Amer. Miner.*, 1968, vol. 53, N 1–2.
4. Bayliss P. X-ray data, optical anisotropism and thermal stability of cobaltite, gersdorffite and ullmannite. — *Miner. Mag.*, 1969, vol. 37, N 285.
5. Крутов Г.А. Месторождения кобальта. Госгеолтехиздат, 1959.
6. Klemm D.D. Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen $FeAsS-CoAsS-NiAsS$ und $FeS_2-CoS_2-NiS_2$. — *Neues Jahrb. Min. Abh.*, 1965, Bd. 103, Hf. 3.
7. Rosner B. Mikrosonden — Untersuchungen an natürlichen Gersdorffiten. — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1970, Hf. 11.
8. Oen I.S., Burke E.A.J., Kieft C., Westerhof A.B. Ni-arsenides, Ni-rich loellingite and (Fe,Co)-rich gersdorffite in Cr-Ni-ores from Malaga Province, Spain. — *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1971, Bd. 115, Hf. 2.
9. Petruk W., Harris D.C., Stewart J.M. Characteristics of the arsenides, sulpharsenides and antimonides. — *Canad. Miner.*, 1971, vol. 11, pt. 1.
10. Шаркин О.П., Самойлович Л.Г., Куделя В.К., Стульчиков В.А. Исследование химического состава и некоторых физических свойств сульфидов кобальта и никеля. — В кн.: Конституция и свойства минералов /Республ. межвед. сб., 1972, вып. 6.
11. Виноградова Р.А., Еремин Н.И., Крутов Г.А. Герсдорфит из месторождений района Бу-Аззер (Марокко). — *Вестник МГУ. геол.*, 1974, № 5.
12. Айзикович А.Н., Берзон Р.О., Нейкур Т.Л., Соболев М.Т., Чвилева Т.Н. Об уральских герсдорфитах. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. Л.: Наука, 1974.
13. Haber M. "Zonaler" gersdorffit aus Gelnická Huta. — *Geologický zborník — geologica Carpathica*, 1976, 27, N 1, Bratislava.
14. Финашин В.К., Литаврина Р.Ф., Романенко И.М., Чубаров В.М. О герсдорфите Высокогорского месторождения (Приморье). — *Геология рудн. месторожд.*, 1979, № 5.
15. Yund R.A. The system Ni-As-S: Phase relations and mineralogical significance. — *Amer. J. of Sci.*, 1962, 260, N 10.
16. Виноградова Р.А., Рудашевский Н.С., Будько И.А. и др. Крутовит — новый кубический диарсенид никеля. — *Зап. Всесоюз. минер. об-ва*, 1976, вып. 1.
17. Виноградова Р.А., Рудашевский Н.С., Бочек Л.И., Будько И.А. Первая находка крутовита в СССР. — *Докл. АН СССР*, 1976, т. 230, № 4.
18. Klemm D.D., Weiser Th. Hochtemperierte Glanzkobalt-Gersdorffit-Mischkristalle von Outokumpu (Inland). — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1965, Hf. 8.
19. Ляхницкая И.В., Шумская Н.И. О новой разновидности герсдорфита в Берикюльском месторождении. — *Зап. Всесоюз. минер. об-ва*, 1966, ч. 95, № 5.
20. Halahyjoval-Andrusovova G. Reflectivity of gersdorffite from Dobšine. — *Geologický zborník — geologica Carpathica*, 1972, vol. 23, N 1, Bratislava.
21. Безмертная М.С., Чвилева Т.Н., Агроскин Л.С. и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М.: Недра, 1973.
22. Безмертная М.С., Чвилева Т.Н. Определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1976.
23. Вьяльсов Л.Н. Спектры отражения рудных минералов (научно-методическое пособие). М.: ИГЕМ АН СССР, 1973.
24. Куличихина Р.Д., Губанов А.М. Кобальтин и герсдорфит из месторождений Чорух-Дайронского рудного поля (Северный Таджикистан). — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24.
25. Berry L.Y., Thompson R.M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas. — *Geol. Soc. Amer. Mem.*, vol. 85, 1962, N.Y.