

Л. К. ЯХОНТОВА, Н. Е. СЕРГЕЕВА

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХОВАХСИТА
И СМОЛЬЯНИНОВИТА

Ховахсит $0,5-1,0 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2-1,5 (\text{Co}, \text{Ni}, \text{Ca}, \text{Mg}) \text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8-3\text{H}_2\text{O}$ и смольяниновит $(\text{Fe}, \text{Al})_2 (\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ca})_4 [\text{AsO}_4]_4 \text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, являющиеся продуктами совместного окисления арсенидных и карбонатных минералов, широко распространены в зоне гипергенеза кобальт-никелевых арсенидных месторождений. В минералогической систематике арсенатов они не имеют определенного места, и чаще их рассматривают в группе сомнительных или недостаточно изученных минералов. Это неудивительно, так как оба арсената, судя по литературным данным (Яхонтова, 1956, 1958, 1961; Шишкин, Михайлова, 1956), имеют варьирующий состав, очень слабую кристалличность, затрудняющую их рентгеновское изучение, и переменные физические свойства.

В то же время у исследователей, изучающих зону гипергенеза кобальт-никелевых арсенидных руд, существование и самостоятельность ховахсита и смольяниновита не вызывают сомнения, и даже отмеченное непостоянство их состава и свойств принимается как обязательное для продуктов, образовавшихся на начальном этапе окисления арсенидов и вмещающих их карбонатов, когда полная дифференциация материала еще не наступила и происходит смешивание арсенидного (As, Co, Ni, Fe) и карбонатного (Ca, Mg) вещества. Колебания состава ховахсита и смольяниновита хотя и ощутимы, но находятся в пределах вполне определенных формул и связаны с чрезвычайно переменным составом окисляющейся арсенидной руды, в которой одновременно могут присутствовать в различных отношениях шмальтин, скуттерудит, сафлорит, раммельсбергит, леллингит и другие арсениды, а также разнообразные карбонаты. Пока удалось заметить лишь некоторые особенности преимущественно «шмальтинового» и «сафлоритового» ховахсита, выражающиеся главным образом в степени железистости образцов (Яхонтова, 1961). Наиболее распространен ховахсит, образующийся по сафлориту.

Непостоянство состава рассматриваемых арсенатов, безусловно, связано с их тонкодисперсным состоянием и с возможностью присутствия в них механических, изоморфных и сорбированных примесей. Среди механических примесей могут быть реликтовые арсениды и новообразования в виде эритрина, аннабергита и других арсенатов.

Исследования показали, что более определенным по составу и свойствам является смольяниновит. О принадлежности его к самостоятельному минеральному виду судить трудно из-за отсутствия полных сведений по физическим свойствам. До сих пор этот арсенат не был исследован под электронным микроскопом и неизвестны характер и морфология его выделений, степень однородности и другие особенности.

Смоляниновит рассматривается чаще как продукт дальнейшего гипергенного преобразования ховахсита, образовавшийся или на месте последнего, или в трещинах выщелачивания среди других минералов зоны окисления (эритрин, беловит и др.) за счет разложения ховахсита и перемещения слагавшего его вещества. В ходе указанного преобразования ховахсита в нем происходит выравнивание отношений $\text{CoO} : \text{NiO}$ и $\text{MgO} : \text{CaO}$ до 1 : 1, уменьшается содержание Fe_2O_3 и H_2O , увеличивается роль кислорода.

Все эти генетические сведения важны для оценки результатов дополнительного исследования смоляниновита, который должен наследовать от ховахсита не только химизм, но и другие особенности, в частности текстурно-структурные, что наиболее четко должно проявиться в псевдоморфозах смоляниновита по ховахситу.

Выбор образцов и метод исследования. Под электронным микроскопом ЭМ-7 были изучены восемь типичных образцов ховахсита (четыре образца — псевдоморфный тип по саффориту и четыре — контактный ховахсит) и пять проб смоляниновита, представляющих собой псевдоморфозы по арсенидам. В основном использовались образцы, для которых имеются химические и другие анализы (Яхонтова, 1958, 1961).

В ходе подготовки проб были получены одноступенчатые платиноугольные реплики со свежих сколов образцов. Отделение реплик проводилось с помощью HCl (1:1). Инструментальное увеличение при просмотре реплик находилось в пределах 4000—12 000.

Смоляниновит удалось изучить также и в водной суспензии. При этом пришлось использовать ультразвуковой диспергатор УЗДН-2 при частоте колебаний 15 *кГц* в течение 10 *мин* на одну пробу. Только в этих условиях было достигнуто удовлетворительное разделение агрегатов на отдельные индивиды. Для большей контрастности препаратов суспензия оттенялась платиной. Инструментальное увеличение при изучении суспензий находилось в пределах 9000—19 000. Для образцов ховахсита получить суспензионные препараты не удалось.

Результаты исследований. Все исследованные образцы ховахсита имеют чрезвычайно тонкодисперсное строение. Преобладает тонкопочковидная текстура со значительной вариацией размера «почек». Только в наиболее крупных «почках» местами отмечается очень тонкая переплетающаяся волокнистость.

Наиболее мелкие «почки» характерны для псевдоморфного ховахсита на начальной стадии его образования, когда образцы еще содержат остаточный саффорит, видимый макроскопически (рис. 1, а). Размер «почек» здесь 0,1—0,01 *мк*. На некоторых снимках наблюдались агрегаты кристаллов саффорита, сохранившиеся в массе тонкопочковидного ховахсита как реликтовые.

Рядовые образцы псевдоморфного ховахсита обнаружили крупнопочковидное строение (см. рис. 1, б) с размером «почек» 1—2 *мк*. Отдельные «почки» имеют волнистые овальные очертания. Они скорлуповаты и лишь местами обнаруживают тонкую волокнистость. В некоторых препаратах наблюдались отдельные призматические кристаллы и небольшие звездчатые агрегаты, видимо, эритрина, который легко извлекается при отделении реплик с поверхности образцов. Эритрин имеет вид новообразования на поверхности ховахсита.

Очень своеобразную картину показали образцы контактного ховахсита, который развивается со стороны карбонатов, вмещающих арсениды. Здесь небольшие по размерам «почки» ховахсита имеют почти параллельную ориентировку, по-видимому, отвечающую направлению спайности карбонатного материала (рис. 2).

Электронномикроскопическое изучение смоляниновита, который, судя по полевым и минералогическим наблюдениям, представлял собой псевдоморфозы замещения по арсенидам (и, очевидно, по ховахситу),

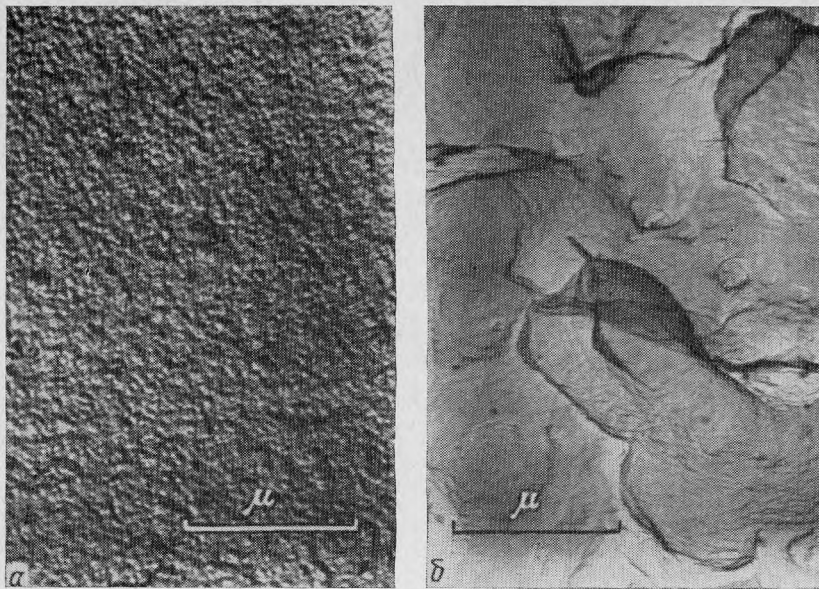


Рис. 1. Общий вид ховахсита

a — тонкопочковидный, в виде псевдоморфозы по сафлориту на ранней стадии окисления арсенида;
б — крупнопочковидный, псевдоморфный

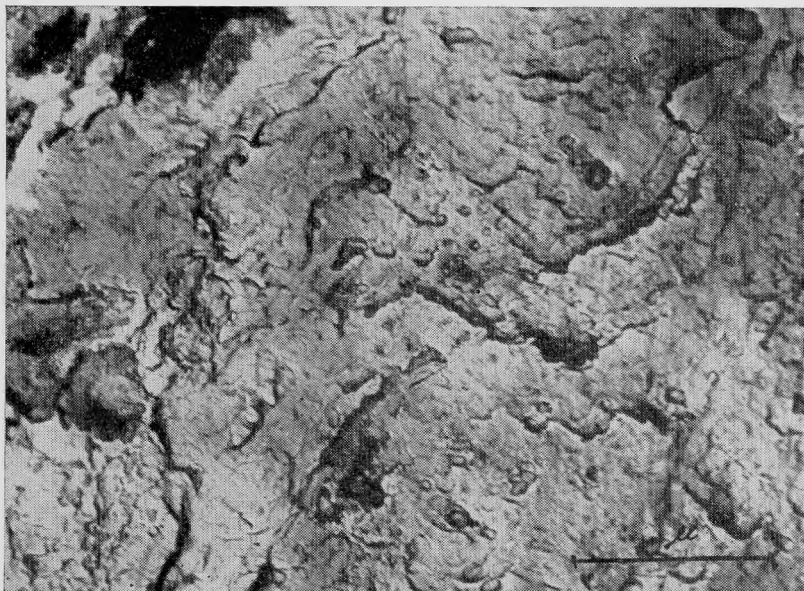


Рис. 2. Ориентированные «почки» контактного ховахсита по спайности замещенного им карбоната

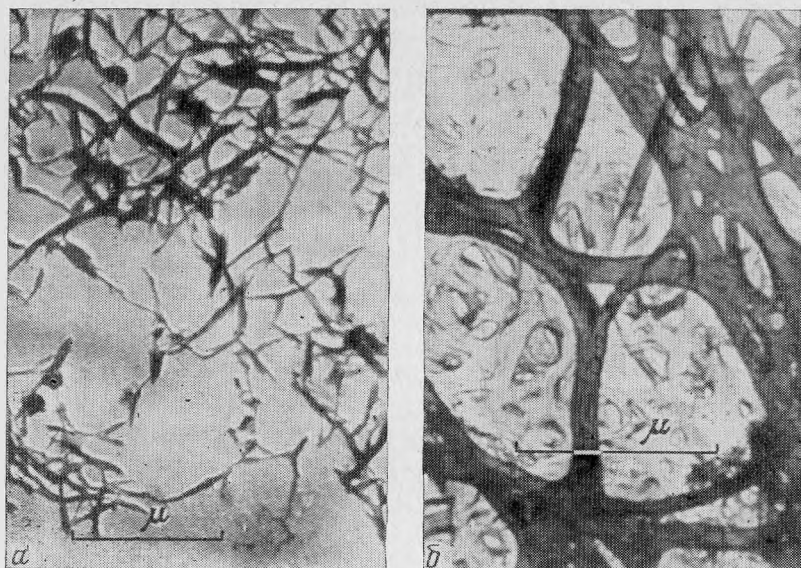


Рис. 3. Морфология смольяниновита
 а — волокна в водной суспензии; б — овально-петельчатая структура

позволило установить четкое волокнистое строение арсената, едва намечавшееся в ховахсите. Отдельные волокна удалось рассмотреть в суспензированном препарате (рис. 3, а). Они сравнительно короткие, веретенообразные, с утонченными, часто расщепленными концами.

Реплики с поверхности образцов смольяниновита, просмотренные под электронным микроскопом, показали петельчато-волокнистую структуру арсената (см. рис. 3, б). Отличительной чертой этой структуры являются овальные замкнутые петли из сравнительно крупных волокон, окружающих мелковолокнистые участки.

Общая картина рельефа смольяниновита сходна с той, которая наблюдалась на образцах ховахсита: крупные волокна, образующие овальные петли, повторяют рисунок почковидной структуры псевдоморфного ховахсита. Создается впечатление, что крупные волокна смольяниновита возникают вдоль контуров «почек» ховахсита или в участках между ними. Это подтверждает возможность отмеченной выше генетической преемственности между обоими гипергенными образованиями.

Следует отметить наблюдавшийся в одном образце очень своеобразный древовидный характер волокнистости смольяниновита, когда крупные волокна образуют не овальные петли, а почти параллельно вытянутые шнуры, окруженные участками спутанно-волокнистого строения. Видимо, в этом случае развитие смольяниновита происходило по ховахситу в котором «почки» были ориентированы по плоскостям спайности замещаемых карбонатов или по отдельным зонам арсенидов.

Выводы

1. Для каждого из арсенатов характерны свои морфологические особенности — ховахсит очень тонкодисперсный и почковидный, смольяниновит лучше раскристаллизован, волокнист и более четко индивидуализирован.

2. Низкая степень раскристаллизации ховахсита является главной причиной переменного состава и свойств этого раннего продукта окисления карбонатно-арсенидной руды.

3. Выявлены морфологические черты генетических связей между контактным ховахситом и замещаемым им карбонатом (ориентировка «почек» вдоль спайности карбонатов) и между смольяниновитом и ховахситом (аналогия между почковидным строением ховахсита и овально-петельчатой структурой смольяниновита).

4. Полученные данные не противоречат ранее высказанному представлению о возможности образования главной массы смольяниновита в условиях дальнейшего изменения (видимо, раскристаллизации) ховахсита, протекающего по мере развития зоны окисления арсенидных руд.

ЛИТЕРАТУРА

- Шишкин Н. Н., Михайлова В. А.* Изучение вещественного состава руд Ховахсинского кобальтового месторождения. — Материалы техн. информ., 1956, № 6.
- Яхонтова Л. К.* Новый минерал — смольяниновит. — Труды МГРИ, 1956, 29.
- Яхонтова Л. К.* Начальные продукты окисления сафлорита. — Вестник МГУ, 1958, 2.
- Яхонтова Л. К.* Бурые и желтые продукты окисления шмальтина и сафлорита. — Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 12.