

Л. К. ЯХОНТОВА

ВОПРОСЫ СОСТАВА И СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ РЯДА
ЭРИТРИН — АННАБЕРГИТ

Несмотря на широкую известность эритрина и аннабергита, распространенных в зонах окисления мышьяковых кобальт-никелевых месторождений, изученность этих минералов, в особенности их изоморфных аналогов (кабрерита, дюджонита и др.), далеко не достаточна.

Химические анализы указанных арсенатов (их около 50) свидетельствуют о переменном содержании в них Co, Ni, Mg, Ca, Fe, Cu и Zn, но, как правило, не сопровождаются обычными и специальными физическими характеристиками анализированного материала (Дэна, 1954; Крутов, 1957; Doelter, 1918; Hedde, 1889; Kersten, 1843). Последние в большинстве случаев определены на неанализированных образцах, что особенно характерно для данных оптических и кристаллографических измерений (Дэна, 1954; Barth, 1937; Larsen, 1921). В результате сопоставление состава и свойств минералов эритриновой группы становится затруднительным, а подчас и невозможным. Ряд вопросов минералогии арсенатов группы эритрина остается нерешенным или требует существенных уточнений.

В зоне окисления Ховахсинского месторождения (Тувинская автономная область) удалось собрать большую коллекцию из образцов эритрина, аннабергита и их изоморфных аналогов, детальное изучение которых позволило дополнить или уточнить имеющиеся материалы по минералогии арсенатов эритриновой группы. Для сопоставлений были использованы также материалы других исследователей месторождения (Шипкин и Михайлова, 1956).

На месторождении эритрин и аннабергит образуются при окислении руд шмальтин-саффоритового (Co : Ni в среднем 3 : 2) или шмальтин-никелин-раммельсбергитового (Co : Ni в среднем 1 : 2) состава, заключенных в карбонатном жильном материале. Установлено, что в каждом случае они могут отвечать трем этапам окисления арсенидов и, следовательно, присутствуют в трех различных ассоциациях:

1) мелкозернистый (порошковатый) налет непосредственно на арсенидной массе, очень мало затронутой окислением, — «цветение» слабо окисленной руды;

2) прожилки тонковолокнистого или розетковидного сложения, пересекающие начальные продукты окисления арсенидов: сажистые вещества по никелину и раммельсбергиту (Яхонтова и Раудонис, 1957) и бурые продукты по саффориту и шмальтину (Яхонтова, 1958) — полуокисленные руды;

3) мелкокристаллические и порошковатые агрегаты, ассоциирующие с конечными веществами процесса окисления (с железистыми охрами, карбонатами и арсенатами меди и гетерогенитом), — глубоко окисленные руды.

Результаты исследований минералов эритрин-анпабергитового ряда

	Слабоокисленные руды					шмальтин-сафлоритовые 1622
	шмальтин-сафлоритовые 1613	шмальтин-никелин-раммельсбергитовые			шмальтин-сафлоритовые 1622	
		1087	729/2	1089		
	бледно-розовый асбестовидный прожилок в арсенидах	яблочно-зеленый порошковатый палет на арсенидах		бледно-розовая плотная корка на арсенидах	беловато-розовая корка волокнистого сложения	розовый прожилок в бурых продуктах окисления
CoO	14,17	3,35	1,64	6,02	9,37	27,33
NiO	19,80	30,26	34,08	22,37	20,37	5,40
MgO	0,68	Следы	1,12	5,29	0,39	0,95
CaO	0,86	1,63	2,12	0,36	5,39	0,41
Fe ₂ O ₃	0,96	Следы	0,31	0,36	0,23	0,57
As ₂ O ₅	36,90	Не опред.	39,89	38,41	39,25	38,24
H ₂ O	24,31	» »	Не опред.	24,77	25,48	Не опред.
Сумма	97,68	35,24	79,16	97,58	100,58	72,90
CoO : NiO	40 : 60	10 : 90	5 : 95	20 : 80	30 : 70	83 : 17
CoO+NiO	93 : 7	93 : 7	88 : 12	73 : 27	79 : 21	93 : 7
CaO+MgO	97 : 3	93 : 7	92 : 8	98 : 2	81 : 19	98 : 2
CaO	96 : 4	100 : 0	94 : 6	74 : 26	98 : 2	95 : 5
CoO+NiO						
MgO						
Вид под микроскопом	Тонкоигольчатый	Слабо раскристаллизованная мелкозернистая масса			Тонкоигольчатый	Призматические кристаллы
Ng'	1,690±0,003				1,685±0,001	1,696±0,002
Nm'	1,653±0,003	$n_{cp}=1,648 \pm 0,002$	$n_{cp}=1,641 \pm 0,002$	$n_{cp}=1,663 \pm 0,004$	1,652±0,001	1,662±0,002
Np'	—				—	—
cNg	34°				32—35°	34°
Температура эндозффекта	270	—	250	280	280	—
Температура экзоэффекта	680	—	670	660	675	—

Таблица 1 (окончание)

	Полуокисленные руды				Глубоко окисленные руды			
	шмальтин-сафлоритовые		шмальтин-пикеллин-раммельсбергитовые		шмальтин-сафлоритовые		шмальтин-пикеллин-раммельсбергитовые	
	1124	1682	729/1	681	1711	1135	1271	1293
	ярко-розовые сферолитового или волокнистого сложения прожилки в бурых продуктах окисления		фишашново-зеленые и желто-вято-зеленые мелкозернистые образования в сайкистых веществах окисления		розовые мелкокристаллические скопления с гетерогенитом		бледно-розовый прожилок во вмещающих породах	
CoO	28,87	25,37	4,34	3,48	18,87	15,62	19,26	14,24
NiO	2,05	3,10	24,64	25,26	12,40	17,83	15,19	9,20
MgO	1,90	2,23	7,38	2,55	1,04	2,38	1,91	3,20
CaO	1,76	4,90	Следы	2,70	3,95	0,18	0,40	8,71
Fe ₂ O ₃	0,25	0,37	1,74	2,51	0,06	0,12	0,28	0,49
As ₂ O ₅	38,23	39,60	Не опред.	Не опред.	Не опред.	Не опред.	36,45	40,71
H ₂ O	Не опред.	24,38	26,25	» »	24,50	» »	25,34	Не опред.
Сумма	73,06	99,95	64,35	36,50	60,82	36,13	98,83	76,55
CoO : NiO	94 : 6	90 : 10	15 : 85	12 : 88	60 : 40	47 : 53	56 : 44	61 : 39
$\frac{CoO+NiO}{CaO+MgO}$	84 : 16	73 : 27	67 : 33	77 : 23	81 : 19	88 : 12	90 : 10	57 : 43
$\frac{CoO+NiO}{CaO}$	93 : 7	82 : 18	100 : 0	88 : 12	85 : 15	99 : 1	88 : 2	66 : 34
$\frac{CoO+NiO}{MgO}$	89 : 11	87 : 13	67 : 33	84 : 14	94 : 6	88 : 12	90 : 10	79 : 21
Вид под микроскопом	Тонкопризматический	Тонкоиглольчатый	Мелкопризматический	Очень слабо кристаллизованный материал	Иглольчатые кристаллы и их лучи	Мелкие призматические кристаллы	Тонкопризматический	
Ng'	1,688±0,001	1,687±0,001	1,670±0,002	—	1,692±0,002	1,688±0,002	1,689±0,002	1,679±0,002
Nm	1,663±0,001	1,651±0,001	—	n _{ср} =1,652±0,002	1,660±0,001	1,663±0,002	1,656±0,002	1,645±0,002
Np'	—	—	1,624±0,002	—	—	—	—	1,618±0,001
cNg	32°	27—30°	28°	—	38°	35—37°	25—27°	38—40°
Температура эндоэффекта	250	—	280	—	230	260	260	290
Температура экзоэффекта	600	—	700	—	670	680	680	690

Для детальных исследований было выбрано 14 наиболее характерных образцов, отвечающих указанным выше трем типам окисленных руд. Каждый из них был подвергнут химическому анализу (в химической лаборатории кафедры минералогии МГУ, аналитики А. Н. Букина и

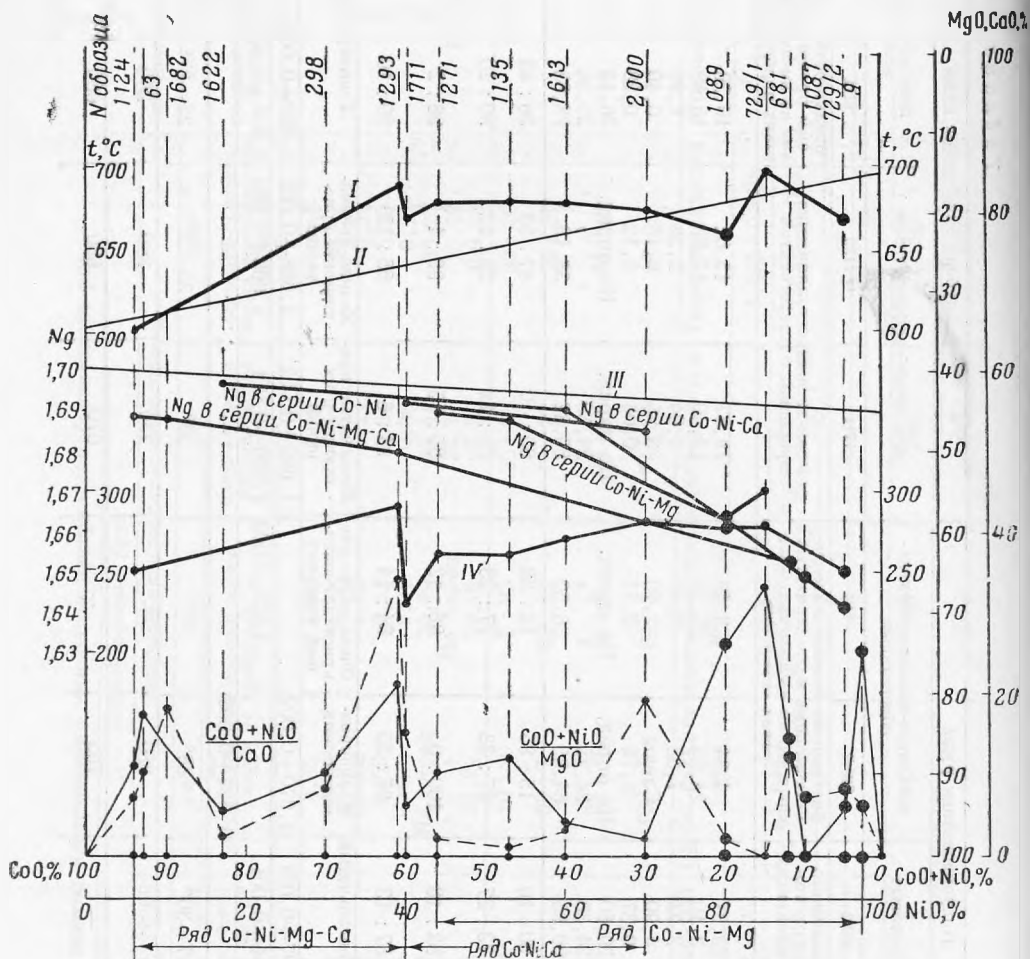


Рис. 1. Графики состава и свойств минералов эритриновой группы. Крупные кружки относятся к слабокристаллизованным образцам

I — изменение температуры экзoeffекта, II — температурная прямая экзoeffектов в ряду эритрин-аннабергит (по Пюлю), III — изменение Ng в ряду эритрия — аннабергит (по Ларсену), IV — изменение эндoeffекта

В. В. Бон) и оптическому исследованию. Для большинства образцов были получены кривые дегидратации и дифференциальные кривые пагревания.

Результаты всех определений, сведенные в табл. 1, графически изображены на рис. 1. Материалы других исследователей, использованные в работе, представлены в виде табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Главной особенностью химических анализов, приведенных в табл. 1 и 2, является разнообразное содержание в арсенатах кобальта и никеля и обычное присутствие в них магния и кальция. Среди проанализирован-

Т а б л и ц а 2

Анализы минералов группы эритрина
(Шишкин, Михайлова, 1956)

Окислы	Обр. 63	Обр. 298	Обр. 9
	ярко-розовый кристал- лический	розовый тонковолок- нистый	яблочно-зеленый порошноватый
CoO	30,23	24,89	0,70
NiO	2,42	10,41	25,02
MgO	3,57	2,24	4,56
CaO	2,86	2,15	1,20
Fe ₂ O ₃	0,80	0,80	1,32
As ₂ O ₅	38,65	40,02	39,40
H ₂ O	21,05	Не опред.	Не опред.
Сумма	99,58	80,51	72,20
CoO : NiO	93 : 7	70 : 30	3 : 97
$\frac{CoO + NiO}{CaO + MgO}$	75 : 25	83 : 17	72 : 28
$\frac{CoO + NiO}{CaO}$	90 : 10	92 : 8	94 : 6
$\frac{CoO + NiO}{MgO}$	83 : 17	90 : 10	75 : 25

ных образцов отсутствуют разновидности, содержащие цинк или медь, а также сильно обогащенные железом. Поэтому приведенные ниже результаты исследований относятся главным образом к собственно эритрин-аннабергитовому ряду и к группам минералов, содержащих магний (серия Co — Ni — Mg), кальций (серия Co — Ni — Ca) или оба элемента вместе (серия Co — Ni — Mg — Ca).

Изоморфная серия Co — Ni. Литературные данные, представляющие собой единичные анализы эритрина и аннабергита из различных месторождений, свидетельствуют о проявлении широкого изоморфизма между Co и Ni в арсенатах эритрин-аннабергитового ряда. Однако систематизация и пересчеты имеющихся химических анализов убеждают в обычном отсутствии образцов в интервале отношений Co : Ni 20 : 80 — 40 : 60, который некоторыми авторами рассматривается как область возможного ограничения изоморфной серии и метастабильного состояния смесей (Крутов, 1957).

Образцы Ховахсинского месторождения довольно широко представляют изоморфную серию эритрин — аннабергит. На рис. 1, заметно концентрируясь в краевых участках оси Co — Ni, они протягиваются вдоль нее без существенных перерывов в среднем через 8—10%. В интервале предполагаемого разрыва изоморфного ряда расположился образец 2000. При синтезе эритрина и аннабергита с переменным содержанием Co и Ni разрыв на участке 20 : 80 — 40 : 60 также отсутствовал (Яхонтова и Грудев, 1957). Более того, ряд синтезированных арсенатов оказался прерванным, но в совершенно другом участке Co — Ni-вого отношения (40 : 60 — 70 : 30).

Имеющихся фактов, безусловно, недостаточно для окончательного решения данного вопроса, но они ставят под сомнение существование пере-

рыва в рассматриваемом изоморфном ряду, выражающегося в отсутствии образцов на каком-либо его участке. Тем не менее, исходя из свойств крайних членов серии — эритрина и аннабергита, можно с достоверностью предположить существование особого интервала, на котором между ними совершается постепенный или резкий переход. Очевидно, последний должен выявиться при сопоставлении свойств минералов с их составом, т. е. с величиной отношения между кобальтом и никелем.

Из использованных нами образцов, к сожалению, только четыре (1622, 1613, 1087 и 729/2) пригодны для выяснения связи между составом и свойствами арсенатов рассматриваемой изоморфной серии. Остальные образцы, содержащие примеси Mg и Ca, принадлежат к более сложным изоморфным рядам.

Заслуживают внимания некоторые морфологические особенности выбранных четырех образцов. Два из них, являющиеся представителями «никелевого края» изоморфного ряда (обр. 1087 и 729/2) и расположенные в интервале Co — Ni-вого отношения 10 : 90 — 3 : 97, характеризуются чрезвычайно низкой степенью раскристаллизации, что вообще, очевидно, свойственно образцам, обогащенным никелем. Еще Керштен, описывая арсенаты из Шнееберга (Kersten, 1843), отмечал обычные для аннабергита порошковатые формы нахождения, а из 17 наших образцов пять оказались слабо раскристаллизованными и расположенными на участке 20 : 80 — 3 : 97 (рис. 1), т. е. также на «никелевой половине» оси Co — Ni.

Что касается окраски образцов, то, по мере увеличения содержания никеля, в них происходит смена розового цвета (обр. 1622) на бледно-розовый (обр. 1613) и далее на яблочно-зеленый (обр. 1087 и 729/2). К сожалению, мы располагаем арсенатами только двух участков всего ряда, а именно: 83 : 17—40 : 60 и 10 : 90—0 : 100. Наиболее интересный интервал Co — Ni-вого отношения (25 : 75 — 10 : 90), где, по литературным данным (Яхонтова и Грудев, 1957; Walker, Parsons, 1924), совершается непосредственный переход розового цвета минералов на белый и затем на зеленый, оказался лишенным образцов, а следовательно, и контроля.

Сложная зависимость намечается между оптическими свойствами арсенатов, их составом и характером раскристаллизации материала. Имеющиеся определения оптических констант минералов эритрин-аннабергитовой группы в своем большинстве относятся к неанализированным образцам и главным образом к крайним членам ряда (Дэна, 1954; Larsen, 1921). В соответствии с этими данными, показатели преломления группы колеблются в следующих пределах: $N_g = 1,688-1,701$, $N_m = 1,658-1,663$, $N_p = 1,622-1,629$. У эритрина они выше, чем у аннабергита, и, следовательно, у промежуточных членов должны находиться в указанных пределах.

На рис. 1 проведена прямая, отражающая предполагаемый характер изменения N_g от эритрина (1,701) до аннабергита (1,688) при условии пропорциональной связи величины показателя преломления с содержанием в минералах Co или Ni¹. Тут же построена кривая той зависимости N_g от состава, которая намечается у природных образцов (1622, 1613, 1087 и 729/2).

¹ Для сопоставлений здесь и в дальнейшем использован только максимальный показатель преломления образцов, как наиболее легко измеряемый. Среднее значение N в табл. 1 также является средним максимальным значением. Остальные оптические константы (N_m , N_p , c/N_g), трудно определяемые у многих, особенно у слабо раскристаллизованных образцов, и, следовательно, мало надежные, не были использованы для сопоставлений.

Кривая изменения N_g в природной серии $Co - Ni$, отражая прямопропорциональную зависимость величины показателя преломления от содержания в арсенатах кобальта, в основном близка к теоретической прямой, и только в направлении возрастания количества никеля в образцах она сильно отклоняется в сторону уменьшения. Здесь на «никелевой» половине оси $Co - Ni$ расположены слабо раскристаллизованные образцы, у которых показатели преломления уменьшаются до 1,640. При этом, образцы с резко сниженными оптическими константами вновь тяготеют к участку $20 : 80 - 0 : 100$.

Резкое снижение показателей преломления в данном случае свидетельствует о существовании связи оптических свойств минералов не только с величиной $Co - Ni$ -вого отношения, но и со степенью раскристаллизации материала, причем чем больше в минералах никеля, тем сложнее эта связь. Причины ее не совсем ясны, но, очевидно, немалую роль здесь играет повышенная обводненность порошковатых агрегатов.

В связи с тем, что другие специальные работы по исследованию свойств минералов всего изоморфного ряда $Co - Ni$ отсутствуют, этот пробел может быть частично восполнен результатами изучения ряда синтезированных продуктов, отвечающих эритрину и аннабергиту с переменным содержанием Co и Ni (Яхонтова и Грудев, 1957).

Исследование искусственных продуктов показало, что со стороны кобальтового края изоморфной серии пропорционально содержанию никеля происходят очень постепенные изменения характера образцов: снижается степень раскристаллизации; яркая розовая окраска переходит в бледно-розовую, затем почти в белую и далее в зеленую; уменьшаются показатели преломления. Область отмеченных изменений оказывается сильно растянутой по оси $Co - Ni$ и доходит до интервала отношений $Co : Ni = 20 : 80 - 10 : 90$. На всем ее протяжении обнаруживаются свойства крайнего кобальтового члена.

В узком интервале $20 : 80 - 10 : 90$ совершается резкий перелом в свойствах арсенатов: цвет их становится белым со слабым розовым или зеленоватым оттенком, лучепреломление и двупреломление резко снижаются, агрегаты из призматических кристалликов превращаются в слабо раскристаллизованные, иногда со сферолитовой структурой массы. При дальнейшем увеличении содержания никеля свойства аннабергита постепенно становятся близкими к тем, какие известны для этого минерала.

Этим данным в значительной степени отвечают результаты изучения ховахсинских образцов — именно к указанному выше «переломному» интервалу тяготеют порошковатые минералы с очень низкими показателями преломления и с переходными бледными окрасками (на рис. 1 обр. 1089, 729/2, 1087 и др.).

Таким образом, приведенный фактический материал показывает, что на оси $Co - Ni$, начиная с отношения $Co : Ni 20 : 80$ и меньше, намечается особый участок, на котором свойства минералов становятся необычными. По имеющимся данным, он приходится на интервал $Co - Ni$ -вого отношения, близкого к $20 : 80 - 10 : 90$. Присутствие его нельзя не учитывать в решении номенклатурных вопросов для группы эритрина.

Систематика минералов ряда эритрин — аннабергит разработана недостаточно. Большинство авторов предлагает считать эритрином арсенаты, у которых $Co > Ni$, и аннабергитом — минералы с обратным отношением (Дэна, 1954). Однако указанная систематика имеет формальный характер, так как в определении минерального вида она основана не на совокупности свойств минералов, а на количественных отношениях между входящими в них элементами.

Результаты наших исследований показали, что в эритрин-аннабергитовом изоморфном ряду намечаются следующие участки:

- 1) 100 : 0—90 : 10 — крайний кобальтовый член;
- 2) 90 : 10—20 : 80 — широкая область постепенного изменения свойств крайнего кобальтового члена;
- 3) 20 : 80—10 : 90 — узкий «переломный» интервал;
- 4) 10 : 90—0 : 100 — крайний никелевый член.

Третий участок занимает особое место — на нем происходят резкие изменения свойств минералов. Поэтому именно его можно рассматривать как область разграничения двух минеральных видов — эритрина и аннабергита. Первый и второй интервалы серии следует отнести к эритрину и его никелевой разновидности, третий и четвертый — к аннабергиту.

В соответствии с предлагаемой систематикой, в которой поле эритрина по оси $Co - Ni$ значительно больше поля аннабергита, собственно эритрин и аннабергит легко различаются по окраске (ярко-розовой и яблочно-зеленой). Максимальный показатель преломления эритрина, очевидно, колеблется в пределах 1,701 — 1,696, а аннабергита (для кристаллических агрегатов) близок к 1,688 — 1,680 (с учетом определений на частично исследованных образцах месторождения, не использованных в данной работе) или к 1,650—1,640 (для порошковатых агрегатов). Для никелевого эритрина характерна бледно-розовая окраска и Ng , попадающий в интервал 1,696—1,688, если в образцах отсутствуют другие примеси.

Изоморфная серия $Co - Ni - Mg$. Магнезиальный аннабергит — кабрерит впервые был обнаружен в Сьерра Кабрера (Испания) и в Лауриум (Греция). При 20 и 28 % NiO он содержал соответственно 9 и 5 % MgO (Дэна, 1954).

Позднее Барт (Barth, 1937), изучая оптические свойства нового минерала, нашел практически совпадающие показатели преломления кабрерита из Лауриум и аннабергита при очень большом различии их у арсената никеля ($Ng = 1,690$) и магнезиального арсената — гёрнезита ($Ng = 1,596$). Тем самым существование кабрерита как члена изоморфного ряда аннабергит — гёрнезит, было поставлено под сомнение.

Мейкснер в недавней работе (Meixner, 1950) описал новую находку кабрерита из Хирт (Каринтия). Этот минерал по измеренным оптическим константам оказался близким к кабрериту из Лауриум. Автор считает, что существование магнезиально-никелевых арсенатов промежуточного состава доказано.

Из анализов в табл. 1 и 2 устанавливается обычная для изучаемых арсенатов примесь MgO , в большинстве случаев составляющая 1—2%. Во многих образцах магний присутствует наряду с повышенным содержанием кальция (обр. 681, 1293, 63 и др.), поэтому отнести их к серии $Co - Ni - Mg$ оказалось невозможным. Только пять минералов (обр. 1271, 1135, 1089, 729/1 и 9) могут считаться представителями рассматриваемого изоморфного ряда.

Как уже отмечалось, известные в литературе магнезиальные разновидности в ряду эритрин — аннабергит принадлежат исключительно к разновидностям аннабергита, которые называются кабреритом; они занимают на оси $Co - Ni$ участок 15 : 85 — 0 : 100. С этой точки зрения, среди использованных нами образцов собственно кабреритом являются два — обр. 9 и 729/1. Остальные три минерала характеризуются повышенным содержанием кобальта и, располагаясь на участке никелевого эритрина (20 : 80—56 : 44), относятся к магнезиальному эритрину.

Вообще вопрос о расширении изоморфного ряда $Co - Ni - Mg$ в сторону эритрина до последнего времени оставался открытым. Однако

недавно был описан (Крутов, 1957) кобальтовый аналог кабрерита — магнезиальный эритрин, содержащий при 5% NiO около 7% MgO и имеющий отношение $Co : Ni = 82 : 18$. Эта находка остается пока единственной, так как и среди наших минералов отсутствуют магнезиальные разновидности с таким высоким содержанием кобальта. Близкие к ним образцы 63, 1682 и др., к сожалению, сильно обогащены кальцием.

Тем не менее, изоморфная серия $Co - Ni - Mg$ в значительной степени расширилась в направлении кобальтового члена и с небольшими перерывами занимает теперь (с учетом данных Г. А. Крутова) три участка: 1) $0 : 100 - 15 : 85$ — собственно кабрерит, 2) $20 : 80 - 56 : 44$ — магнезиально-никелевый эритрин, 3) $82 : 18 - 100 : 0$ — магнезиальный эритрин.

Если учитывать наиболее характерные образцы, то все отмеченные магнезиальные разновидности располагаются в пределе отношения $\frac{CoO + NiO}{MgO}$ изменяющегося от 58 : 42 (обр. из С. Кабрера) до 75 : 25 (обр. 9).

Примесь магния в минералах эритрин-аннабергитового ряда, безусловно, должна влиять на их физические свойства, прежде всего на окраску и величину оптических констант. Но имеющиеся данные показывают, что благодаря высоким хромаформным свойствам Co и Ni присутствие магния сравнительно мало сказывается на цвете образцов. Так, магнезиальные разновидности, расположенные в области никелевого эритрина, имеют свойственную последнему бледно-розовую окраску. Лишь у образцов, попавших на участок, переходный от аннабергита к никелевому эритрину, становится заметным фиштакково-зеленый тон (обр. 729/1).

Присутствие магния довольно сильно влияет на величину показателей преломления минералов. Кабрерит и магнезиальный эритрин, судя по оптическим свойствам эритрина, аннабергита и гёрнезита, должны иметь соответственно меньшие показатели преломления, чем аннабергит и эритрин. Действительно, по данным Г. А. Крутова, у магнезиального эритрина из Халилова оптические константы оказались ниже, чем у эритрина. На специальном графике состав — свойства этот минерал занял место, соответствующее содержанию в нем гёрнезитового компонента.

Кабрерит из Хирт (Meixner, 1950), исследованный только качественно, имел показатели преломления, отвечающие члену серии аннабергит — гёрнезит, содержавшему около 70% аннабергитового компонента.

На рис. 1 построен специальный график, показывающий величины N_g для арсенатов магнезиальной изоморфной серии. Главной особенностью его является то, что он отражает снижение величины N_g образцов с увеличением в них содержания магния и никеля и с уменьшением степени раскристаллизации арсенатов. Этот график, расположенный значительно ниже подобных графиков, построенных на рис. 1 для рядов $Co - Ni$ и $Co - Ni - Ca$, показывает более сильную понижающую роль магния для показателя преломления образцов по сравнению с никелем и кальцием. Однако подобный график не может быть использован для определения состава арсенатов (точнее — содержания в них гёрнезитового компонента) по величине N_g , так как он построен с учетом соотношений только между двумя элементами — кобальтом и никелем. Для этого можно использовать рис. 2, на котором наши образцы, содержащие примесь магния, достаточно удовлетворительно расположились относительно области изменения N_g в серии эритрин (аннабергит) — гёрнезит.

О содержании кальция в минералах эритрин-аннабергитового ряда. В 1843 г. Керштен (Kersten, 1843) описал светло-розовые сферолиты эритрина из рудника Даниель близ

Шнееберга, в составе которого было 8% CaO. Позднее появились еще два сообщения (Doelter, 1918; Heddle, 1889) о находках кальцийсодержащего аннабергита: один из них был обнаружен на месторождении Сильвер-Клифф в Колорадо (3,5% CaO), другой, названный дюдзонитом. —

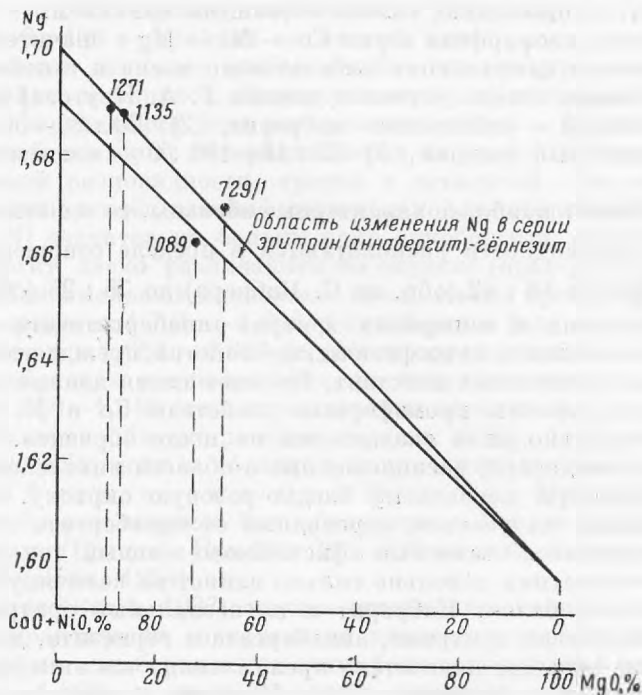


Рис. 2. Зависимость Ng эритрина и аннабергита от содержания в них магния. 1271, 1135, 1089, 729/1 — номера образцов

на руднике Пиббл в Шотландии (9,32% CaO). Все три образца располагаются исключительно на краевых участках оси Co — Ni.

Перечисленные находки и описания кальцийсодержащих эритрина и аннабергита являются очень старыми, а сами образцы — недостаточно изученными, поэтому у многих современных исследователей присутствие кальция в минералах эритриновой группы вызывает сомнение (Дэна, 1954).

Среди исследованных образцов, анализы которых приведены в табл. 1, есть образцы с высоким содержанием CaO (обр. 2000—5,39%; обр. 1682—4,90%; обр. 1711—3,95%; обр. 1293—8,71%), но в большинстве из них присутствует в значительном количестве и MgO. Только два образца (2000 и 1711) можно рассматривать в качестве представителей ряда Co — Ni — Ca. Оба они располагаются на участке, соответствующем никелевому эритрину (60 : 40—30 : 70), и следовательно, могут быть названы кальциевым эритрином.

Тщательная отборка материала для исследований, сопровождавшаяся оптическим контролем, исключает примесь каких-либо других кальциевых минералов в анализированных образцах. Нет сомнения, что в данном случае кальций входит в состав эритрина, хотя роль и место его в кристаллической решетке последнего остаются неясными.

Был проделан рентгеновский анализ обр. 2000 (в лаборатории ВИМС, аналитик Г. А. Сидоренко). Дебаеграмма его оказалась полностью идентичной рентгенограмме обычного эритрина и, следовательно, не показала какого-либо особого положения кальция в структуре минерала.

Попытки получить кальцийсодержащие арсенаты эритринового ряда в лаборатории по методу Шульцена, успешно использованного при синтезе изоморфной эритрин-аннабергитовой серии (Яхонтова и Грудев, 1957), окончились неудачей: при термостатировании выпали тонкокристаллические двухфазовые осадки, состоящие из розового эритрина и белого арсената не выясненного состава в виде кристалликов с ромбическим сечением. Очевидно, для получения положительных результатов следует проводить опыты при иных концентрациях и другой температуре растворов.

Использованные нами образцы кальциевого эритрина, как уже отмечалось, в отличие от известных в литературе, занимают на оси $Co - Ni$ ее центральный участок (рис. 1) и, следовательно, характеризуются свойствами, связанными не только с присутствием кальция, но и с переменным содержанием Co и Ni .

Бледно-розовая окраска образцов 2000 и 1711, объясняется, очевидно, не столько повышенным содержанием в них никеля, сколько содержанием кальция. По той же причине показатели преломления кальцийсодержащих образцов оказались ниже, чем для минералов серии $Co - Ni$, с соответствующим соотношением кобальта и никеля: на рис. 1 график величин Ng для ряда $Co - Ni - Ca$ расположился ниже подобного графика для серии эритрин — аннабергит.

Многие из исследованных образцов (1124, 63, 1682, 298, 1293 и 681), как уже отмечалось, характеризуются одновременным присутствием Mg и Ca . На месторождении большинство из них встречаются в полуокисленных и глубокоокисленных рудах.

Одновременное содержание в арсенатах Co , Ni , Mg и Ca (причем всех элементов — в значительных количествах) создает большие трудности в установлении зависимости свойств минералов от их состава.

Благодаря положению почти всех рассматриваемых образцов на «кобальтовой половине» оси $Co - Ni$ и, следовательно, высокому содержанию в них кобальта, макроскопически они неотличимы от обычного эритрина. Только образец 1293, содержащий очень много примесей, имеет бледно-розовый цвет и яблочно-зеленая окраска образца 681 отличается от аннабергита отчетливым желтым оттенком.

Показатели преломления образцов ряда $Co - Ni - Mg - Ca$ оказались наиболее низкими — прямая величин Ng в этой серии на рис. 1 резко сдвинута вниз по сравнению с прочими рядами минералов. Максимальный показатель преломления эритрина и аннабергита, содержащих Mg и Ca , колеблется в пределах 1,688—1,652 и, как всегда, резко снижается у порошковатых образцов.

Одновременное присутствие Mg и Ca в арсенатах эритриновой группы никак не сказывается на характере дебаеграмм минералов: полученные для нескольких образцов, в том числе и для наиболее интересного образца 1293, они оказались типичными для эритрина.

Содержание воды в минералах эритриновой группы. Минералы группы эритрина являются водными арсенатами. В зависимости от содержания в них Co , (Ni), Mg и Ca количество воды изменяется от 24 до 29%, причем теоретически магниальные разновидности должны быть более обводненными.

Для некоторых из исследованных образцов (если имелось достаточное

количество чистого материала) были получены кривые дегидратации, изображенные на рис. 3. Характер кривых, очень похожих друг на друга, свидетельствует о выделении воды при нагревании в три этапа: 1) $80-120^{\circ}-0-2\%$, 2) $150-320^{\circ}-21-24\%$, 3) $370-420^{\circ}$ — около $1,5\%$. Количество слабо связанной воды в изучаемых минералах зависит прежде

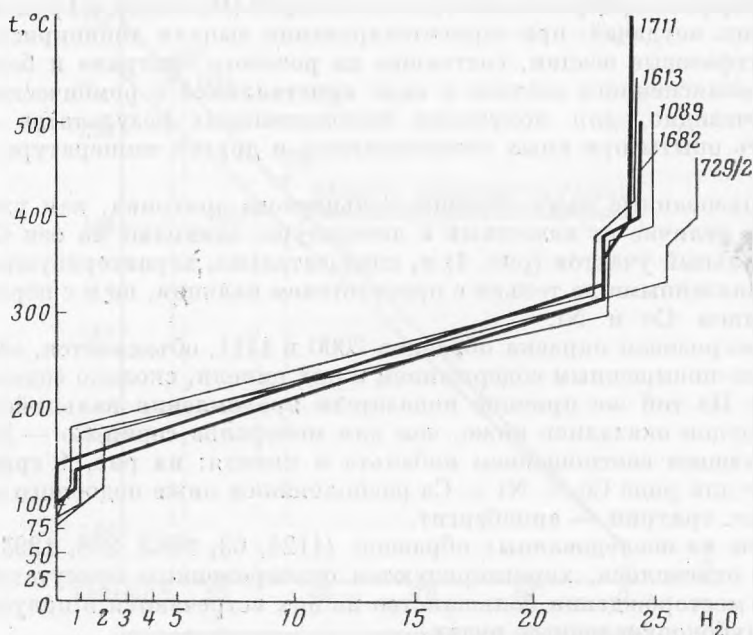


Рис. 3. Кривые дегидратации минералов эритриновой группы. Цифрами обозначены номера образцов

всего от влажности среды и, следовательно, у одних и тех же образцов может колебаться в некоторых пределах.

Были проделаны простые опыты: образцы 1613 и 1682 были помещены в эксикатор, наполненный водой; через пять суток оказалось, что гигроскопическая влажность минералов равна $15-18\%$ против $0,5-0,7\%$ в обычных комнатных условиях.

Как уже отмечалось, содержание слабо связанной воды в арсенатах группы эритрина также зависит от степени раскристаллизации материала и в конечном счете — от содержания в нем никеля. На рис. 4 эта зависимость показана графически; порошковатые, слабо раскристаллизованные образцы аннабергитового состава, обычно, сильнее обводнены.

Более прочно связанная вода при нагревании изучаемых минералов выделяется двумя неравными порциями, из которых последняя, составляющая всего $0,7-1$ моля, теряется при довольно высокой температуре. После ее выделения цвет эритрина становится васильково-синим, а окраска аннабергита — кремовой.

Для изучения характера воды две навески образца 1613 были обезвожены — одна полностью (нагреванием до 500°), другая частично (нагреванием до 300°). В первом случае потерянная вода составила $24,31\%$ и по температурным интервалам распределялась следующим образом: 1) $80-120^{\circ}-0,52\%$, 2) $150-320^{\circ}-22,25\%$, 3) $370-420^{\circ}-1,54\%$. Во вто

ром случае образец потерял в два приема (0,57 и 21,72%) всего 22,29%, после чего, следовательно, содержал еще около 2% воды.

Минералы после дегидратации приобрели синюю окраску и под микроскопом отличались от исходного эритрина чрезвычайно слабой анизотропией и резко сниженными показателями преломления (до 1,580).

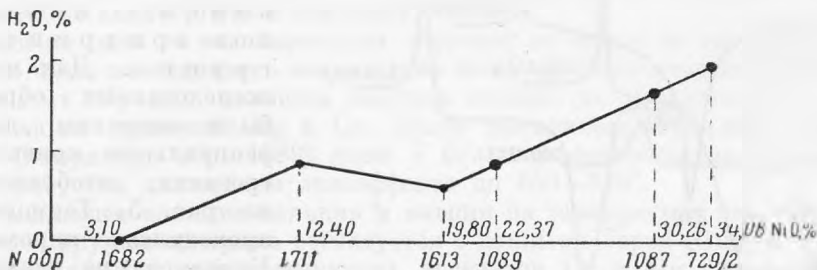


Рис. 4. Зависимость содержания гигроскопической воды от количества никеля в образцах и от степени их раскристаллизации.

Крупные кружки относятся к слабо раскристаллизованным образцам

Дебаеграммы их оказались лишенными каких-либо линий. Образцы обезвоживались и исследовались в перестертом виде.

В течение 10 суток обе дегидратированные навески были выдержаны в эксикаторе с водой. За это время полностью обезвоженный материал совершенно не изменился, если не считать, что гигроскопическая влажность его оказалась равной около 20,5%; вода удалялась при нагревании образца до 125—130°.

Частично дегидратированная навеска уже на вторые сутки начала розоветь и вскоре приобрела вид и свойства исходного образца: ее цвет, плеохроизм, двупреломление, показатели преломления и дебаеграмма стали прежними. Повторным обезвоживанием для нее были установлены следующие этапы потери воды: 1) 60—120°—15,38%, 2) 150—260°—18,15%. 3) 330—360°—2,50%, всего 36,03%.

Проведенными исследованиями установлено следующее: 1) характер воды в минералах ряда эритрина-аннабергита неравноценен и возможно присутствие части ее (около 1 моли) в виде гидроксильной группы; 2) большая часть воды легко теряется и легко повторно приобретает образцами; 3) температурные этапы потери воды сохраняются при повторной дегидратации значительно обезвоженных и вновь гидратированных образцов; 4) структура разрушается при полной дегидратации; 5) возможно восстановление нарушенной структуры и свойств минералов в период повторной гидратации частично обезвоженных образцов.

Явления нарушения структуры эритрина при частичном обезвоживании образцов (по данным дебаеграмм) и полного ее восстановления в условиях повторной гидратации заслуживают особого внимания, так как при этом затрагиваются вопросы внутреннего строения минералов изоморфной эритрин-аннабергитовой серии.

К сожалению, структура эритрина и его изоморфных аналогов неизучена, поэтому и причины описанного ее «поведения» при дегидратации и повторном обводнении образцов остаются неясными. Очень интересны в этом отношении эксперименты Дюкру (Ducru, 1900), синтезировавшего эритрин и аннабергит в условиях избытка в растворах аммиака. Полученные Дюкру арсенаты характеризовались тем, что место воды в них занимали аммонийные группы, причем сумма H₂O и NH₃ в них всегда

равнялась восьми, т. е. это были соединения с одной, двумя, тремя и так далее группами NH_3 и соответственно с семью, шестью, пятью и так далее молекулами воды. Следовательно, вода в изучаемых минералах отличается не только подвижностью, но и способностью замещаться другими группами.

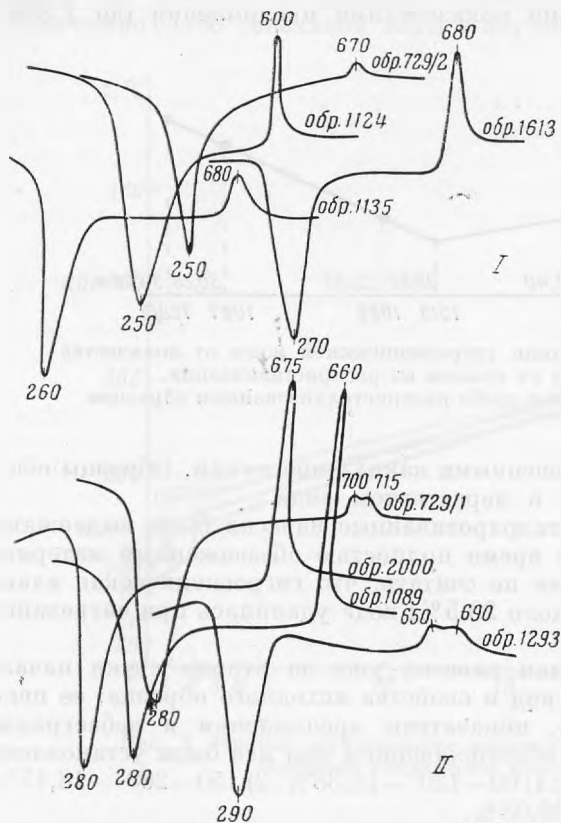


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания минералов эритриновой группы:

I — обр. 1613 — никелевый эритрин; обр. 1135 и 1124 — эритрин с небольшой примесью магния и кальция; обр. 729/2 — порошок аннабергит; II — обр. 1089 и 729/1 — порошок и кристаллический кабрерит; обр. 2000 — кальциевый эритрин; обр. 1293 — никелевый эритрин с высоким содержанием магния и кальция

кривых). Совершенно отчетливо намечается температурное повышение эндоэффекта (до $230\text{--}290^\circ$) у образцов, содержащих кальций или магний (обр. 1293, 729/1, 2000, 1089).

Экзотермический эффект кривых нагревания нормальных арсенатов, в том числе и минералов эритриновой группы, по данным Герэн (Guégin, 1953), связан с разложением их на окислы и с частичной сублимацией конечных веществ.

Дифференциальные кривые, впервые полученные для эритрина и аннабергита Пюлу (Pulou, 1955), свидетельствуют о повышении экзотермического эффекта у аннабергита при температуре до $700\text{--}730^\circ$ и снижении его у эритрина до $600\text{--}610^\circ$. Наши исследования, проведенные на синтезированных арсенатах Co и Ni (Яхонтова и Грудев, 1957) в общем

Кривые нагревания минералов эритриновой группы. Для многих исследованных образцов были записаны дифференциальные кривые нагревания, изображенные на рис. 5. Термоанализ проводился пирометром Курнакова из навесок в $80\text{--}100$ мг при нагревании печи со скоростью 60 град/мин.

Анализ кривых нагревания показывает, что при общем большом сходстве главное различие их заключается в температурном положении и величине эндотермического и экзотермического эффектов. Эндотермическая петля дифференциальных кривых отражает потерю воды арсенатами и, по-видимому, нарушение их структуры, что подтверждается отмеченными выше результатами рентгеновского исследования полностью дегидратированных образцов. В большинстве случаев она занимает интервал температур от 250 до 290° (имеется в виду положение минимальной точки

подтвердили эту закономерность — увеличение содержания никеля повышает температуру экзотермического эффекта. Совершенно неизвестным оставалось влияние на вид термокривых примесей Mg и Ca в минералах эритриновой группы.

На графике рис. 1 проведена прямая, показывающая снижение температуры экзотермического эффекта на дифференциальных кривых при изменении состава минералов от аннабергита к эритрину.

Почти ни один из исследованных образцов не попал на эту линию — большая часть их оказалась значительно выше ее. Отличительной особенностью этих образцов является высокая степень их раскристаллизации и содержание примесей Mg и Ca. Слабо раскристаллизованный аннабергит (например, обр. 1089) даже с большим содержанием примесей характеризуется снижением экзотермического эффекта до 650—670°.

Повышающее влияние кальция и магния на температуру экзотермического эффекта минералов группы эритрина согласуется с данными Герэн (Guérin, 1953), установившим для соответствующих арсенатов Ca и Mg сравнительно высокие температуры диссоциации (около 1400°).

Таким образом, эритрин и аннабергит, содержащие значительные примеси Mg и Ca (кальциевый эритрин, кабрерит, Mg-эритрин и члены серии Co — Ni — Mg — Ca) и представленные полностью раскристаллизованными образцами, характеризуются значительным повышением температуры экзотермического эффекта на дифференциальных кривых.

Было также замечено, что дифференциальные кривые, записанные для всех образцов в одних и тех же условиях, отличаются друг от друга формой и размером экзотермических эффектов: у мелкозернистых порошковатых минералов с высоким содержанием Ca и Mg (обр. 2000 и 1089) они имеют вид преимущественно крупных пиков, у кристаллического кабрерита и никелевого эритрина с высокой концентрацией Ca и Mg (обр. 729/1 и 1293) экзотермические эффекты кривых оказались двугорбыми, а у кристаллических разностей эритрина и аннабергита они представлены сравнительно небольшими пикообразными перегибами.

Состав минералов и условия их образования. Исследованные образцы минералов эритриновой группы, как уже отмечалось, являются продуктами окисления шмальтин-саффоритовых (Co : Ni в среднем 1,5 : 1) и шмальтин-никелин-раммельсбергитовых (Co : Ni в среднем 1 : 2) руд месторождения и характеризуют различные стадии их изменения. На имеющемся материале мы попытались выяснить, существует ли связь между составом арсенатов и конкретными условиями их образования.

На рис. 6 графически показано изменение отношений $\frac{\text{CoO}}{\text{NiO}}$ и $\frac{\text{CoO} + \text{NiO}}{\text{MgO} + \text{CaO}}$, вычисленных как средние для групп образцов, отвечающих слабо окисленным, полуокисленным и глубоко окисленным рудам.

Графики изменения отношений $\frac{\text{CoO} + \text{NiO}}{\text{MgO} + \text{CaO}}$, показывающие содержание Mg и Ca в составе арсенатов, для обоих типов первичного оруденения (шмальтин-саффоритового и шмальтин-никелин-раммельсбергитового) чрезвычайно близки между собой по их общему характеру: оба имеют крупные максимумы, свойственные слабо окисленным рудам, резкие минимумы, отвечающие полуокисленному первичному материалу, и небольшие повышения $\frac{\text{CoO} + \text{NiO}}{\text{MgO} + \text{CaO}}$ в стадии глубокого окисления руд.

Из этих данных видно, что эритрин и аннабергит, содержащие минимальные примеси Mg и Ca, образуются преимущественно в начале процесса

окисления арсенидного агрегата («цветение» руды). Кабрерит, магнезиальный и кальциевый эритрин, а также члены изоморфного ряда $\text{Co} - \text{Ni} - \text{Mg} - \text{Ca}$ наиболее характерны для полуокисленных руд. В ходе дальнейшего формирования зоны окисления происходит постепенное освобождение минералов группы эритрина от Mg и Ca (на графиках это

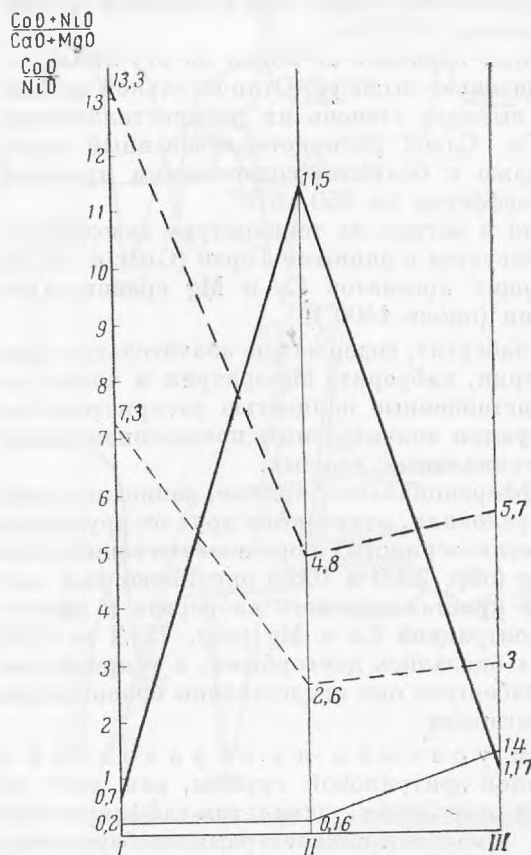


Рис. 6. Изменение отношений $\frac{\text{CoO} + \text{NiO}}{\text{CaO} + \text{MgO}}$ (пунктирные линии) и $\frac{\text{CoO}}{\text{NiO}}$ (сплошные линии)

в минералах эритриновой группы из различных типов окисленных руд. Жирные линии относятся к шмальтин-саффоритовым рудам, тонкие — к шмальтин-никелин-раммельсбергитовым рудам

I — слабоокисленные руды, II — полуокисленные руды, III — глубокоокисленные руды

отмечается подъемом кривых), которые обособляются в самостоятельные соединения типа арсениосидерита, пикрофармаколита и др.

Не меньший интерес вызывает вопрос о влиянии условий образования арсенатов на содержание в них Co и Ni . Из графиков на рис. 6 видно, что в начальной стадии окисления шмальтин-саффоритовых руд, в период их «цветения», отлагается эритрин с высокой концентрацией никеля, хотя в составе рудного вещества кобальт над ним преобладает. Такие ранние «кобальтовые цветы» имеют бледно-розовую окраску.

Позднее, в условиях формирования полуокисленных руд образуется ярко-малиновый эритрин с очень небольшим содержанием никеля. И только в глубоко окисленных шмальтин-саффоритовых рудах, когда роль арсенатов эритрин-аннабергитового типа резко сокращается, появляется эритрин с отношением Co к Ni , близким к отношению их в первичном рудном материале.

Шмальтин-никелин-раммельсбергитовые руды на первых двух стадиях окисления характеризуются преимущественным распространением аннабергита. В последующем аннабергит сменяется эритрином, состав которого чрезвычайно близок к составу эритрина, образующегося при глубоком окислении шмальтин-саффоритовых руд.

Таким образом, если первичные кобальт-никелевые арсенидные руды, близкие по составу к изученным, оценивать по их зоне окисления и при этом ориентироваться на эритрин или аннабергит, то надежные критерии можно получить при исследовании полуокисленных типов руд, наиболее сильно различающихся по составу указанных арсенатов.

ВЫВОДЫ

1. Состав минералов ряда эритрин — аннабергит характеризуется не только переменным содержанием Co и Ni, но также нередким присутствием других элементов (Mg, Ca, Fe, Cu, Zn), очевидно, замещающих предыдущие. В результате в группе эритрина намечаются изоморфные ряды минералов, к числу которых принадлежат рассмотренные в данной работе серии Co — Ni, Co — Ni — Mg, Co — Ni — Ca и Co — Ni — Mg — Ca, характеризующие зону окисления Ховахсинского месторождения.

2. Эритрин-аннабергитовая изоморфная серия (Co — Ni), по имеющимся данным, представляется рядом, содержащим особый участок по величине отношения Co : Ni (20 : 80—10 : 90), в который в большинстве случаев попадают минералы этой серии с необычными для всего ряда свойствами (низкая степень раскristализации, сниженные оптические константы и пр.). Указанный узкий интервал предлагается рассматривать, как разграничивающий собственно аннабергит и никелевый эритрин.

3. Характерные для Ховахсинского месторождения представители ряда Co — Ni — Mg (кабрерит и магнезиальный эритрин) в основном концентрируются на «никелевой половине» оси Co — Ni, в то время как серия Co — Ni — Ca (кальциевый эритрин) вполне определенно занимает ее центральный участок. Большинство образцов более сложной изоморфной серии Co — Ni — Mg — Ca располагается в области, почти симметричной магнезиальному ряду.

4. Содержание в минералах рассматриваемой группы элементов-примесей определяет физические свойства эритрина, аннабергита и их изоморфных аналогов. Устанавливается, что минералы, обогащенные никелем и особенно имеющие примесь других элементов, обладают повышенной обводненностью и значительно чаще встречаются в слабо раскristализованных агрегатах с заниженными оптическими константами. Присутствие кальция, магния и особенно обоих этих элементов сказывается в значительном снижении показателей преломления образцов.

5. При нагревании образцов эритрина, аннабергита и их изоморфных аналогов вода выделяется в три этапа. При этом потеря первых двух порций ее, совершающаяся при нагревании до 300°, не вызывает полного нарушения структуры арсенатов и полностью компенсируется во влажной среде.

6. Устанавливается зависимость общего характера кривых нагревания изучаемых арсенатов от их состава, выражающаяся в температурном повышении эндо- и экзотермических эффектов кривых у магний- и кальцийсодержащих эритрина и аннабергита и в резком снижении их у слабо раскristализованного материала.

7. Изучение эритрина и его изоморфных аналогов на Ховахсинском месторождении показало существование зависимости их состава от степени окисления арсенидных руд. Было установлено, что кабрерит, магнезиальный эритрин и члены ряда Co — Ni — Mg — Ca свойственны главным образом полуокисленным рудам. Слабо окисленные арсениды обычно содержат эритрин и аннабергит с минимальными примесями Mg и Ca.

Разные по химическому составу шмальтин-саффоритовые и шмальтин-никелин-раммельсбергитовые первичные руды сравнительно резко различаются по характеру вторичных минералов группы эритрина лишь в стадии образования полуокисленных руд, когда состав арсенатов по величине отношения Co : Ni наиболее близок к составу исходных арсенидов. Глубоко окисленные руды мало благоприятны для оценки первичного оруденения по эритрину и аннабергиту.

ЛИТЕРАТУРА

- Дэна Д. и др. Система минералогии, т. 2, полутом 2. ИЛ, 1954.
- Крутов Г. А. Магнезиальный эритрин в серпентинитах Южного Урала и некоторые общие вопросы состава минералов ряда эритрин-аннабергит. Труды Минер музея АН СССР, вып. 9, 1957.
- Шишкин Н. Н. и Михайлова В. А. Изучение вещественного состава руд Ховасинского месторождения. Сб. материалов техн. информ. Гипроникель, № 6 1956.
- Яхонтова Л. К. и Раудонис П. А. Продукты окисления раммельсбергита из ассоциации со шмальтином и никелином. Вестн. МГУ, вып. 1, 1957.
- Яхонтова Л. К. Начальные продукты окисления руд саффоритового состава. Вестн. МГУ, вып. 2, 1958.
- Яхонтова Л. К. и Грудев А. П. Экспериментальное изучение изоморфных отношений между Co и Ni в арсенатах. Геохимия, № 3, 1957.
- Barth T. F. Crystallographic studies in the vivianite group. Am. Miner. v. 22, 1937.
- Doelter. C. Handbuch der Mineralchemie, Bd. III, Abt. I, 1918.
- Ducru O. Sur les arsénates ammoniacaux de cobalt. C. r., N 131, p. 675—678, 702—704, 1900.
- Guérin H. Sur l'action de la chaleur sur les arsénates et sur l'utilisation éventuelle de ces sels en thermogravimétrie. Bull. Soc. Chem., France, N 4, 1953.
- Heddle M. F. On dudgeonite. Miner. Mag., N 8, p. 200, 1889.
- Kersten C. Über die chemische Zusammensetzung der Producte der freiwilligen Zersetzung der Kobalt- und Nickelerze. Ann. Phys., t. 60, 251—271, 1843.
- Larsen E. S. The microscopic determination of the nonopaque minerals. U. S. Geol. Surv. Bull., 679. 1921.
- Meixner H. Über cabrerit. N. Jahrbuch f. Miner. etc. Monatshefte, A., N. 8, 169—174, 1950.
- Pulou R. Caracteres thermiques des arseniates de la famille de l'érythrite. C. r., N 24, 240, 1955.
- Walker T., Parsons A. The arsenates of Cobalt, Nickel and Iron observed in the silverbearing veins at Cobalt, Ontario. Univ. Toronto studies, geol. ser., 17, 1924.
- Wolfe C. Classification of Minerals of the type $A_3(XO_4)_2nH_2O$. Am. Miner., v. 25, N 11—12, 1940.