

А. А. ГОДОВИКОВ

О ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ
МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СКУТТЕРУДИТА
ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

В литературе данные относительно связи между химическим составом минералов группы скуттерудита и параметром их решетки крайне скудны. Впервые такие сопоставления сделаны сравнительно недавно Холмсом (Holmes, 1947) и проведены преимущественно на синтезированных им соединениях. Однако Холмс не приводит результатов химического анализа этих соединений, а ограничивается только указанием пропорций исходных элементов, взятых для синтеза. Кроме того, он отмечает, что во всех полученных соединениях отношение $\frac{As + S}{Me}$, где $Me = Co + Ni + Fe$, было выше 2,6. Помимо искусственных соединений, им был определен параметр решетки для шести образцов минералов этой группы, анализы которых были известны.

Учитывая эти шесть анализов и результаты исследования искусственных соединений, он пришел к выводу, что параметр решетки соединений группы скуттерудита зависит от отношения атомов металлов в них (Co : Ni : Fe) и увеличивается по мере уменьшения роли кобальта в их составе. Однако вывод этот был чисто качественным. Холмсу не удалось также установить влияние на параметр решетки пропорции $\frac{As + S}{Me}$ каждого из образцов.

Кроме данных Холмса, совсем недавно С. Т. Бадаловым и П. Л. Прихидько (1956) опубликован химический анализ минерала, который они относили к хлоантиту. Автор приводит также параметр решетки этого минерала.

Данные Холмса, Бадалова и Прихидько приведены в табл. 1. Из нее видно, что как в природных, так и в искусственных соединениях указанная выше закономерность выдерживается почти на всех образцах: с уменьшением относительной роли кобальта в их составе параметр возрастает. Исключение составляет лишь один образец (№ 7), имеющий слишком высокий параметр по сравнению с тем, который можно было бы ожидать, исходя из отношения в нем Co : Ni : Fe. Однако данные для этого образца, по-видимому, недостаточно надежны. Он имеет слишком низкое отношение $\frac{As + S}{Me}$. Кроме того, Холмс производил определение параметров для образцов, проанализированных ранее. В этом случае также могла вкратиться ошибка за счет неоднородности образца и несовпадения

Химический состав и параметры решетки минералов группы скуттерудита

№ п/п	Содержание в вес. %					Прочие компоненты вес. в %	Сумма	As + S Mc	Co : Ni : Fe			Анализ	Параметр решетки в Å	Примечание
	Co	Ni	Fe	As	S				Co	Ni	Fe			
а) Природные соединения														
1	20,18	0,11	1,84	76,38	1,50		100,01	2,83	90,8	0,5	8,7	Уокер	8,190	Темискаминг Майн, Кобальт, Онтарио (Walker, 1921), параметр определен Холмсом.
2	16,54	4,10	1,42	76,41	1,20	Cu — 0,05	100,08	2,81	74,7	18,6	6,7	Элльсворт	8,194	Эльдорадо Майн, Большое Медвежье озеро (Spence, 1932); параметр определен Холмсом.
3	10,98	5,14	5,82	75,30	—	Нерастворимый остаток — 1,44	98,68	2,66	49,3	23,2	27,5	Файрчайлд	8,222	Горас Портер Майн, Гунисон, Колорадо (Short, 1930); параметр определен Холмсом.
4	5,13	11,12	2,64	67,37	—	Pb—следы; Ag — 8,38; Cu — 1,04	99,20	2,78	26,9	58,5	14,6	Уоллер и Мозес	8,257	Баллард Пик, Грант, Нью-Мексико (Short, 1930); параметр определен Холмсом.
5	5,2	14,96	4,78	70,49	3,56	Sb — 0,78	99,78	2,64	27,7	45,3	27,0	П. Л. Прихидько	8,26	Кургашиякан, Узбекская ССР (Бадалов и Прихидько, 1956). При расчете As + S : Mc и Co : Ni : Fe вся S связана в герсдорфит
6	4,5	15,2	3,5	75,4	Нет	Cu — 0,7; Bi — нет; нерастворимый остаток — нет	99,30	2,46	19,2	65,1	15,7	Файрчайлд	8,294	Шнессберг, Саксония Short, 1930); параметр определен Холмсом
7	15,83	15,07	3,69	63,42	»	Bi — 0,86; нерастворимый остаток — 0,32	99,19	1,43	45,4	43,4	11,2	Фахей	8,303	То же
б) Искусственные арсениды, полученные Холмсом														
8	—	—	—	—	—		—	—	100	—	—		8,188	Приведены данные только для гомогенных продуктов
9	—	—	—	—	—		—	—	90	—	10		8,189	
10	—	—	—	—	—		—	—	75	—	25		8,193	
11	—	—	—	—	—		—	—	70	15	15		8,194	
12	—	—	—	—	—		—	—	75	25	—		8,207	
13	—	—	—	—	—		—	—	33,3	33,3	33,3		8,232	
14	—	—	—	—	—		—	—	50	50	—		8,253	

исходного материала, использованного для определения параметра решетки с тем, который был взят для определения химического состава.

Других определений параметра решетки для проанализированных образцов минералов группы скуттерудита найти не удалось.

В нашем распоряжении имелся ряд образцов минералов этой группы, для которых были произведены химические анализы и установлены параметры решетки. Для некоторых были определены также удельные веса. Полученные результаты сведены в табл. 2, образцы в которой расположены так же, как и в табл. 1 — в порядке, соответствующем постепенному увеличению параметра решетки¹.

Исследованные образцы были подвергнуты также спектральному анализу (табл. 3). Было установлено, что, помимо элементов, определенных химическим путем, никаких других примесей в заметном количестве в исследованных образцах нет.

Из таблицы 2 видно, что содержание основных компонентов в образцах подвержено значительным колебаниям. Так, содержание кобальта изменяется от 60,4 до 26,6% от общей суммы атомов металлов, никеля — от 67,1 до 31,6%, железа — от 5,0 до 13,4%. Отношение $\frac{As + S}{Me}$ изменяется от 2,79 до 3,06. Кроме того, в некоторых образцах обнаружены заметные примеси висмута и сурьмы.

По химическому составу все наши образцы близки к формуле $MeAs_3$, т. е. к обычно приводимой формуле скуттерудита. Однако, в отличие от последнего, все они обнаруживают в отраженном свете характерную зональность и поэтому должны были бы быть отнесены к шмальтину или хлоантиту, для которых одним из характернейших признаков является наличие зональности (Ramdohr, 1955).

Среди имевшихся образцов были как относительно обогащенные кобальтом, т. е. такие, которые должны быть отнесены к шмальтину, например обр. 75, так и относительно обогащенные никелем, которые, по установившейся традиции, следовало бы отнести к хлоантиту, например обр. 2403. Однако существенной разницы между ними при наблюдении под микроскопом установить не удалось.

Исследование образцов методом Дебая позволило обнаружить у всех их сходную структуру. На всех дебаеграммах присутствовали линии с близкими межплоскостными расстояниями и интенсивностями. По этим признакам, как и следовало ожидать на основании имеющихся в литературе данных (Oftedal, 1928; Peacock a. Berry, 1940; Harcourt, 1942; Holmes, 1947), они близки к скуттерудиту. Однако величина параметра решетки у различных образцов различна и колеблется от 8,207 до 8,294 кХ, а с учетом данных других авторов — от 8,190 до 8,303 кХ.

Как видно из табл. 2, и в этом случае выдерживается та же закономерность в изменении параметра решетки от отношения $Co : Ni : Fe$, хотя иногда и намечаются некоторые отклонения от нее.

Предыдущими исследованиями было установлено, что зональные минералы группы скуттерудита состоят из двух различных по составу компонентов, из которых один легче растворяется азотной кислотой (Vollhardt, 1888; Walker, 1925; Orsel et Jou ravy, 1935) и легче окисляется (Beutell u. Lorenz, 1915; Яхонтова и др.; Годовиков и Кудрякова, 1958), а другой — труднее. Основное различие между этими компонентами заключается в их химическом составе — один из них богаче кобальтом и по своим свойствам близок к скуттерудиту, другой содержит больше никеля.

¹ Образцы 2404, 2406, 2407, 2408 представляют собой остатки от растворения обр. 2403 в различных реактивах (подробнее см. ниже).

Химический состав и параметры решетки минералов группы скуттерудита

№ п/п ¹	№ образца	Содержание в вес. % ²					Прочие компоненты	Сумма	As+S Me	Уд. вес. ³	Co : Ni : Fe			Аналитик	Параметр решетки в Å ⁴
		Co	Ni	Fe	As	S					Co	Ni	Fe		
15	75	13,52	7,05	1,69	77,51	0,83	CaO — следы; MgO — нет; Sb — 0,07	100,67	2,79	6,70	60,4	31,6	8,0	В. А. Кудрякова	8,207
16	2296	9,97	8,30	2,68	75,27	0,20	Bi — 0,038; Sb — 0,28	96,74	2,82	6,67	47,2	39,4	13,4	»	8,228
17	2402	10,32	7,82	2,26	75,50	1,44	Bi — 0,039; Sb — 0,29; нераств. остаток — 1,93	99,63	3,02	6,54	50,2	38,2	11,6	»	8,236
18	3167	9,48	9,85	1,00	75,90	1,15	Bi — 0,014; Sb — 0,30; нераств. остаток — 0,13	97,11	3,03	—	46,4	48,4	5,2	»	8,242
19	2253	10,62	9,05	1,61	75,67	1,77	Bi — 0,01; Sb — 0,19; нераств. остаток — 0,41	99,33	2,93	6,55	49,6	42,5	7,9	А. А. Годовиков	8,244
20	2138	7,58	11,59	2,19	74,72	1,53	Bi — 0,15; Sb — 0,25; нераств. остаток — 0,40	98,41	2,86	—	35,2	54,1	10,7	А. А. Годовиков и Л. Ганзеева	8,252
21	2036	8,58	9,76	1,68	72,61	0,96	CaO — 1,72; MgO — следы; Sb — 0,41; Bi — 0,08; H ₂ O [±] — 2,70; Al ₂ O ₃ — 0,20; нераств. остаток — 0,29	99,05	2,92	—	42,6	48,6	8,8	В. А. Кудрякова	8,254
22	2025	7,26	10,71	1,51	67,32	1,61	CaO — 5,72; Sb — 0,04; H ₂ O [±] — 1,77; нераств. остаток — 0,12; CO ₂ — много (4,49) ⁵	96,06 (100,55) ⁶	2,85	—	37,0	54,9	8,1	»	8,260
23	3082	8,80	10,66	0,98	77,87	0,86	Bi — 0,012; Sb — 0,24; нераств. остаток — 0,19	99,61	3,06	6,53	42,8	52,1	5,0	»	8,265
24	2120	7,56	11,47	1,38	77,26	0,69	Bi — 0,003; нераств. остаток — 0,21	98,57	3,02	—	36,8	56,1	7,1	»	8,271
25	2406	6,85	12,45	1,70	77,28	0,62	Sb — 0,08; H ₂ O [±] — 0,50; нераств. остаток — 0,21	99,69	2,93	—	32,4	59,1	8,5	»	8,284
26	2408	6,45	12,71	1,28	75,60	0,77	Bi — следы; Sb — 0,06; нераств. остаток — 0,33	97,20	2,96	6,52	31,4	62,1	6,5	А. А. Годовиков	8,286
27	2404	6,30	13,50	1,68	77,58	0,83	Bi — следы; Sb — 0,01; нераств. остаток — 0,30	100,20	2,89	—	29,1	62,7	8,2	В. А. Кудрякова	8,288
28	2407	5,67	13,83	1,27	76,84	0,76	Bi — следы; Sb — 0,06; нераств. остаток — 0,33	98,76	2,96	—	27,1	66,5	6,4	А. А. Годовиков	8,291
29	2403	5,61	14,07	1,26	77,68	0,59	Bi — 0,003; Sb — 0,06; нераств. остаток — 0,12	99,39	2,95	6,54	26,6	67,1	6,3	В. А. Кудрякова	8,294

¹ Порядковые номера — продолжение таковых в табл. 1.² Методика химического анализа описана ранее (Годовиков, Кудрякова 1958).³ Все определения плотности произведены автором пикнометрическим способом с использованием бромформа.⁴ Методика рентгеновского анализа кратко описана в нашей работе 1958 г.⁵ В скобках приведена величина, высчитанная из расчета, что весь кальций, установленный анализом, входит в состав кальцита и связан с CO₂.⁶ В скобках сумма с учетом содержания в образце CO₂, входящей в состав кальцита (см. прим. ⁵).

Таблица 3

Результаты спектрального анализа минералов группы скуттерудита

№ образца	Co	Ni	Fe	As	Sb	Bi	Cu	Zn	Ag	Si	Al	Ca	Mg	Mn
75	≥1,0	≥1,0	≥1,0	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,1—1,0	Следы	0,01—0,1	0,05—0,5	0,05—0,5	0,01—0,1	0,05—0,5
2296	>1,0	>1,0	≥1,0	>10,0	≥1,0	0,1—1,0	0,05—0,5	Нет	0,001—0,01	Есть	0,001—0,01	0,001—0,01	0,01—0,1	Нет
2402	≥1,0	>1,0	0,1—1,0	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,001—0,01	»	0,001—0,01	»	0,001—0,01	0,001—0,01	0,001—0,01	»
3167	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,1—1,0	0,05—0,5	≥1,0	»	0,005—0,05	0,01—0,1	0,05—0,5	0,005—0,05	0,005—0,05	»
2253	≥1,0	≥1,0	≥1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,05—0,5	»	0,001—0,01	0,01—0,1	0,005—0,05	0,005—0,05	0,005—0,05	0,005—0,05
2138	>1,0	>1,0	0,1—1,0	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,05—0,5	»	0,005—0,05	Есть	Мало	0,1—1,0	0,01—0,1	0,01—0,1
2036	>1,0	>1,0	0,05—0,5	>10,0	0,1—1,0	0,1—1,0	0,001—0,01	»	Следы	»	»	0,1—1,0	0,01—0,1	0,05—0,5
2025	>1,0	≥1,0	~1,0	>10,0	0,1—1,0	0,05—0,5	0,05—0,5	0,01—0,1	0,001—0,01	0,05—0,5	0,1—1,0	>1,0	0,01—0,1	0,05—0,5
3082	>1,0	>1,0	≥1,0	>10,0	≥1,0	0,1—1,0	0,001—0,01	Нет	Следы	Есть	Есть	0,001—0,01	0,01—0,1	Нет
2120	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,01—0,1	»	»	0,01—0,1	0,05—0,5	0,005—0,05	0,005—0,05	»
2406	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,005—0,05	0,001—0,01	»	»	Есть	0,001—0,01	0,001—0,01	0,005—0,05	»
2408	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,01—0,1	»	»	0,01—0,1	0,01—0,1	0,01—0,1	Следы	»
2404	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,001—0,01	»	»	Есть	0,001—0,01	0,001—0,01	0,005—0,05	»
2407	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,05—0,5	0,01—0,1	0,05—0,5	»	»	0,01—0,1	0,01—0,1	0,01—0,1	0,001—0,01	»
2403	>1,0	≥1,0	0,1—1,0	>10,0	0,01—0,1	0,05—0,5	0,001—0,01	»	0,001—0,01	Есть	Нет	0,001—0,01	Следы	»

Примечание. Sn, Mo, W, Au, Te, Sc, Be, Pt, Ta, Nb, Tl, Pb, Cd, Ga, Ge, In, Zr, Ti, Sr, Ba, Cr, V, P не обнаружены. Все анализы выполнены И. В. Розенберг в спектральной лаборатории кафедры минералогии геологического факультета МГУ.

В связи с изложенным представлялось интересным изучить поведение отдельных компонентов зональных минералов при воздействии на них различных растворителей, с одновременным определением параметра решетки исходных и конечных продуктов.

Для этой цели был использован богатый никелем арсенид, химический анализ которого приведен в табл. 2 под № 2403. Из таблицы видно, что исходный образец имел отношение $\frac{As+S}{Me}$, близкое к трем (2,95). В то же время он содержал очень большое, по сравнению с кобальтом, количество никеля. Количество железа в его составе было в общем невелико. Другие элементы составляли незначительные примеси. Чистота исходного материала подтверждается также и результатами спектрального полуконического анализа, приведенными в табл. 2.

По величине $\frac{As+S}{Me}$ исходный образец был близок к формуле $MeAs_3$, т. е., следуя Холмсу (1947), его можно было бы назвать никелевым скуттерудитом. Однако в отличие от скуттерудита он обладал отчетливым зональным строением, легко выявляемым под микроскопом после травления шлифов концентрированным раствором аммиака.

Учитывая это обстоятельство и считая, что собственно скуттерудит, так же как и никелевый скуттерудит, не должен обладать зональностью, исходный образец приходится пока называть шмальтин-хлоантитом.

Параметр решетки его оказался равным $8,294 \text{ kX}$ ($8,311 \text{ \AA}$)¹, т. е. значительно выше параметра скуттерудита. Навеску исходного образца, измельченную до размера от -50 до $+70$ меш, весом около 10 г, помещали в высокий химический стакан, находящийся в термостате при температуре 50° . В стакан предварительно наливался 50 см^3 50%-ной (по весу) азотной кислоты. Смесь перемешивали. Происходила бурная реакция с выделением окислов азота. Через три минуты после начала реакции в стакан приливали большой объем холодной дистиллированной воды, в результате чего реакция практически прекращалась.

Нерастворившийся остаток переносили во взвешенный тигель с пористым дном и многократно промывали горячей водой для удаления выделившейся в результате реакции трехоксида мышьяка. Затем остаток два раза промывали 10%-ным раствором серной кислоты до полного просветления отдельных зернышек, после чего снова многократно промывали дистиллированной водой. Промытый остаток высушивали до постоянного веса в термостате при температуре 50° . Вес остатка составил 43,76% от исходной навески.

Другая навеска того же образца была подвергнута аналогичной обработке, но длившейся 8 мин. Полученный остаток составил 32,05% по весу от исходной навески. Результаты химического анализа обоих остатков приведены в табл. 2 (соответственно образцы 2404 и 2406). Результаты спектрального анализа приведены в табл. 3 (те же образцы).

Из таблицы 2 видно, что по мере растворения в азотной кислоте остаток постепенно обогащался кобальтом и обеднялся никелем. Так, в исходном образце кобальт составлял 26,6% от общей массы катионов, а никель 67,1%. В образце же, обрабатывавшемся азотной кислотой в течение 3 минут (2404), количество кобальта увеличилось до 29,1%, а количество никеля уменьшилось до 62,7%. В образце, обрабатывавшемся азотной кислотой в течение 8 минут (2406), количество кобальта возросло до 32,4%, а коли-

¹ Определения параметров образцов 2403, 2404, 2406, 2407, 2408 выполнены с точностью до $\pm 0,001 \text{ kX}$, остальных образцов — с точностью до $\pm 0,002 \text{ kX}$.

чество никеля уменьшилось до 59,1%. Таким образом, устанавливается несомненное обогащение остатка кобальтом.

Количество железа вначале увеличивается с 6,3% в исходном образце до 8,2% в образце, обработывавшемся HNO_3 в течение 3 минут. Затем увеличения почти не наблюдается, и в образце, обработывавшемся в течение 8 минут, содержание железа равно 8,5%.

Особый интерес представляет то обстоятельство, что в обоих случаях в остатке, по существу, не изменилось отношение $\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Me}}$ по сравнению с исходным образцом: после трехминутной обработки это отношение оказалось равным 2,89, т. е. понизилось на ничтожную величину; после обработки в течение восьми минут оно оказалось равным 2,93, т. е. в точности отвечающим отношению $\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Me}}$ в исходном образце.

В результате тщательной промывки водой и серной кислотой остаток был полностью освобожден от примесей промежуточных продуктов. Это подтверждается результатами химического анализа остатков: сумма в обоих случаях близка к 100%, что не могло бы иметь места в случае загрязнения остатков какими-либо промежуточными продуктами окисления шмальтин-хлоантита.

Обогащение остатка кобальтом и частично железом могло происходить только в том случае, если в раствор переходило большее количество никеля. Это предположение подтверждается результатами расчета химического состава растворенной части шмальтин-хлоантита (табл. 4).

Таблица 4

Результаты расчета химического состава растворенной части минерала, обработанного HNO_3

Элементы	Отношение Co : Ni : Fe		
	в исходном образце	в растворе	
		после 3 минут обработки	после 8 минут обработки
Co	26,6	24,3	23,8
Ni	67,1	71,1	70,9
Fe	6,3	4,6	5,3

Из таблицы видно, что в раствор переходила часть образца, содержащая меньшее количество кобальта и большее количество никеля по сравнению с исходным образцом. Что касается железа, то как в том, так и в другом остатке его сохранялось меньше, чем переходило в раствор, так как в обоих случаях остаток составлял меньше 50% исходного количества.

Параметры решеток остатков после обработки образца шмальтин-хлоантита азотной кислотой в течение 3 и 8 минут соответственно равны: 8,288 и 8,284 кХ, т. е. стоят ближе к параметру скуттерудита (8,19 кХ).

Кроме азотной кислоты, две навески, каждая весом около 10 г, были обработаны: одна — соляной кислотой, другая — раствором аммиака.

Первая из них обрабатывалась в термостате 33,5%-ной соляной кислотой удельного веса 1,17 г/см³ в течение 15 минут при температуре 50°. Для эксперимента брали фракцию — 175 и + 200 меш. Остаток от растворе-

ния промывали и высушивали так же, как и в предыдущем случае. Он составлял 98,52% по весу от исходной навески.

Результаты химического анализа этого остатка приведены в табл. 2 под № 2407. Из данных анализа видно, что остаток песчолько обогатился кобальтом, в то время как содержание никеля в нем уменьшилось, а железа осталось почти то же количество. Таким образом, и в этом случае выщелачивание никеля происходило в первую очередь. При расчете состава растворенной части оказалось, что она содержит только никель и мышьяк. Отношение $\frac{As + S}{Me}$ в остатке такое же, как и в исходном материале.

Параметр решетки этого остатка оказался равным 8,291 кХ, т. е. несколько приблизился к параметру скуттерудита по сравнению с параметром исходного образца.

Другая навеска шмальтин-хлоантита, измельченная до того же размера, что и предыдущая, была обработана раствором аммиака с удельным весом 0,895 г/см³ при 20°. Обработку в течение первых 5 часов вели в 100 см³ раствора аммиака, затем приливали дополнительно 50 см³ раствора аммиака той же концентрации и образец выдерживали еще 4 часа при температуре 50°. Потом навеску оставляли на 12 часов при температуре 20°.

В результате был получен остаток, составивший после промывки и высушивания 96,72% по весу от исходной навески. Из результата его анализа видно (см. табл. 2, обр. 2408), что этот остаток обогащен кобальтом, количество никеля в нем несколько уменьшилось, а количество железа осталось примерно прежним. Отношение $\frac{As + S}{Me}$ не изменилось.

Расчет состава растворенной части показывает, что в раствор из всех катионов перешел только никель.

Определение параметра решетки дало величину 8,286 кХ, т. е. и в этом случае параметр оказался несколько ближе к параметру скуттерудита.

Таким образом, приведенные данные подтверждают избирательную растворимость шмальтин-хлоантита, одинаковую при этом по характеру в различных реагентах. Во всех случаях наименее устойчивым оказывался богатый никелем компонент. В остатке оставался компонент, обогащенный кобальтом, приближающийся по параметру решетки к скуттерудиту. Отношение $\frac{As + S}{Me}$ в остатке практически не изменялось.

Полученные данные, а также результаты работ других исследователей заставляют признать, что одной из составных частей шмальтин-хлоантита является скуттерудит, сохраняющийся при травлении шлифов в виде блестящих белых зон и отдельных зерен. Другим же компонентом шмальтин-хлоантита является богатый никелем арсенид, отношение $\frac{As + S}{Me}$ в котором, очевидно, может быть различным. Этот компонент легко растворяется различными реактивами и при травлении на поверхности шлифов выявляется в виде темных зон.

Для уточнения характера зависимости параметра решетки от состава был построен график (рис. 1). Отдельные точки этого графика можно соединить рядом прямых. Одна из них круто наклонена к оси абсцисс и проходит через шесть точек, соответствующих четырем соединениям, полученным искусственно (8, 9, 10, 11) Холмсом, и двум природным арсенидами (точки 1 и 2). Все эти соединения имеют очень низкие параметры решетки, близкие к 8,19 кХ, т. е. соответствуют скуттерудиту. Прямая,

соединяющая их, показывает прямо пропорциональную зависимость между параметром решетки и содержанием кобальта в соединении, что вполне естественно для веществ, представляющих изоморфный ряд.

Остальные точки можно соединить рядом параллельных прямых. При этом нижняя прямая пройдет вблизи восьми точек (12, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29), другая также вблизи восьми точек (2, 6, 10, 17, 18, 19, 21, 22), а третья — вблизи шести точек (3, 4, 5, 15, 16, 20). Уровень прямых

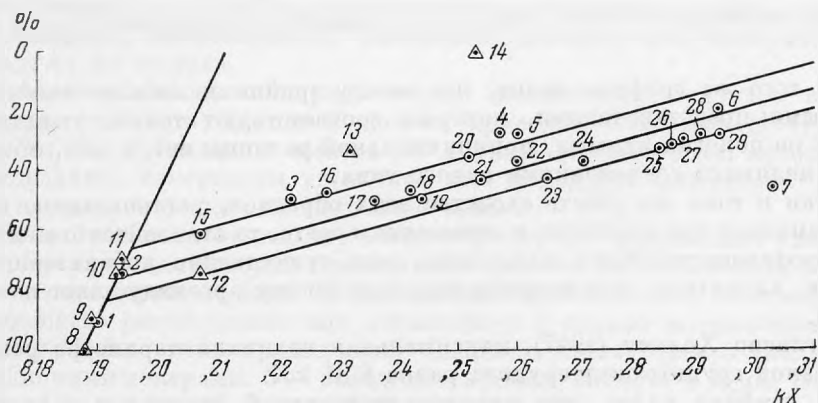


Рис. 1. График зависимости параметра решетки от химического состава. По оси абсцисс отложены величины параметров, по оси ординат — содержание кобальта в образце. В кружках — точки, соответствующие образцам природных арсенидов, рядом указаны порядковые номера образцов по табл. 1 и 2. В треугольниках — точки, соответствующие синтетическим продуктам Холмса

в этом случае тесно связан, как это видно из табл. 1 и 2, с отношением $\frac{As + S}{Me}$ в образце. Нижняя прямая соединяет точки со средним отношением, равным 2,97, а вторая — точки со средним отношением 2,86 и третья — точки с отношением 2,76.

Проведенные прямые выявляют не только прямо пропорциональную зависимость параметра решетки от содержания кобальта, никеля и железа в соединении, отличную от таковой для скуттерудита (крутая прямая), но и зависимость параметра решетки от отношения $\frac{As + S}{Me}$.

Несколько особняком от всех стоит точка 7 для природных образцов и точки 13 и 14 для искусственных. Причиной отклонения точки 7 от найденной закономерности может быть недостаточная надежность данных относительно соответствия химического анализа параметру решетки этого образца, о чем говорилось выше. Причины отклонения точек 13 и 14 недостаточно ясны.

Тем не менее, эти исключения не могут поколебать основных выводов, так как их всего три, а общее количество образцов достигает 29.

Таким образом, намечается следующая последовательность в изменении параметра решетки минералов группы скуттерудита от их состава.

Первоначально при увеличении содержания никеля и железа в кобальтовом арсениде с параметром, близком к 8,19 kX и, следовательно, соответствующем скуттерудиту, резкого изменения параметра в зависимости от состава не происходит. Это имеет место примерно до тех пор, пока суммарное количество примесей никеля и железа не составит 30% от общей

суммы атомов металлов в соединении. При дальнейшем увеличении количества никеля и железа параметр начинает изменяться значительно сильнее.

Перегиб на графике состав — параметр решетки, по-видимому, соответствует переходу от незональных минералов к зональным, от собственно скуттерудита к соединениям, известным под названием шмальтина и хлоантита. Этот перегиб показывает, что максимально допустимое содержание примесей никеля и железа в скуттерудите составляет 30% от общего количества атомов металлов и зависит от отношения $\frac{As+S}{Me}$ в минерале.

Из того же графика видно, что между крайними кобальтовыми и никелевыми представителями, которым соответствуют точки, укладываемые на пологих прямых, принципиальной разницы нет, и они, по существу, являются соединениями одного типа.

Если к тому же учесть сходство этих образцов, установленное на дебаграммах и при изучении в отраженном свете, то становится очевидным, что противопоставление шмальтина, как существенно кобальтового арсенида, хлоантиту, как существенно никелевому арсениду, лишено оснований.

Согласно Холмсу (1947), максимальная величина параметра решетки минералов группы скуттерудита равна 8,31 кХ.

Из графика видно, что никелево-железистый арсенид с параметром 8,31 кХ может содержать не более 20% примеси кобальта при отношении в нем $\frac{As+S}{Me}$, близком к 2,9. В то же время из работ Баумхауэра (Baumhauser, 1886) и Фольхардта (Vollhardt, 1888) известно, что богатые никелем арсениды, содержащие около 20% примеси кобальта от общей суммы атомов металлов, незональны.

Все это позволяет считать, что минерал с параметром решетки 8,31 кХ является крайним никелевым членом группы скуттерудита. По-видимому, он входит в качестве одной из составных частей в зонально-изоморфные агрегаты промежуточного между ним и скуттерудитом состава, образуя закономерные сростания с последним.

С наличием двух указанных компонентов в минерале, называвшемся выше шмальтин-хлоантитом, связано своеобразное поведение этих минералов при действии на них различных растворителей и при их окислении, о чем более подробно говорилось выше. В этом случае, как известно, никелевый компонент, являясь менее устойчивым, легче переходит в раствор или разрушается, тогда как кобальтовый компонент (скуттерудит) сохраняется в остатке.

Учитывая сказанное, следует, очевидно, принять иную номенклатуру минералов группы скуттерудита. В ней целесообразно выделять следующие минеральные виды:

а) **с к у т т е р у д и т** — кобальтовый незональный арсенид, в составе которого может находиться до 30% примесей никеля и железа от общего количества атомов металлов;

б) **х л о а н т и т** — никелевый незональный арсенид, который может содержать до 20% примесей атомов кобальта;

в) **ш м а л ь т и н** — зонально-изоморфная смесь скуттерудита и хлоантита, содержащая не менее 30 и не более 80% никеля и железа от суммы атомов металлов в соединении.

Что касается термина «никелевый скуттерудит», защищаемого Холмсом, то его следует, очевидно, отбросить, так как под ним до сих пор в

большинстве работ понимается соединение, близкое к формуле $MeAs_3$, с преобладанием никеля над атомами других металлов. Однако, по предложенной номенклатуре, эти минералы будут относиться или к шмальтину, если они будут содержать больше 20% атомов кобальта и будут зональными, или к хлоантиту, если в их составе будет меньше кобальта и зональность будет отсутствовать.

Во многих минералах группы скуттерудита обычно наблюдается нехватка мышьяка до формулы $MeAs_3$, хотя в некоторых случаях минералы очень близки к ней. Для выяснения характера дефицита мышьяка интересно установить закономерности изменения удельного веса минералов этой группы от их состава.

С этой целью из обширной сводки химических анализов высших арсенидов кобальта, никеля и железа, приводимой Холмсом (1947), были выбраны все те анализы минералов группы скуттерудита, которые сопровождались измерением удельного веса исходного материала. В хронологическом порядке они сведены в табл. 5.

Из этой таблицы видно, что всего известно 25 определений удельного веса образцов, для которых приведены данные об их химическом составе. Однако некоторые из этих 25 определений должны быть исключены из дальнейшего рассмотрения как относящиеся к сильно загрязненному материалу. К их числу принадлежат анализы, помещенные в табл. 4 под порядковыми номерами: 5 — вследствие примеси висмута и меди; 7 — из-за примеси меди; 8 и 10 — из-за примеси цинка; 12 и 14 — из-за нерастворимого остатка; 16 — из-за примеси серебра; 17 — из-за примеси висмута, т. е. всего 8 определений.

Ряд определений удельного веса был проведен, как указывалось, на наших образцах. Эти данные приведены в табл. 2. Таким образом, в нашем распоряжении было всего 24 определения удельного веса достаточно чистых образцов арсенидов группы скуттерудита, для которых имелись также соответствующие химические анализы.

Для выяснения причин, вызывающих изменение удельного веса, все имеющиеся данные были объединены в группы с близким отношением $\frac{As+S}{Me}$. В этом виде они представлены в табл. 6, где группы расположены так, что отношение $\frac{As+S}{Me}$ увеличивается сверху вниз, а отдельные образцы в группах приведены в порядке постепенно увеличивающегося удельного веса. В этой таблице приведены также соответствующие отношения $Co : Ni : Fe$ для каждого из образцов и параметры решетки для тех из них, для которых они были измерены.

Из таблицы 6 видно, что у минералов с одним и тем же отношением $\frac{As+S}{Me}$ удельный вес может заметно изменяться. Так, для образцов с $\frac{As+S}{Me} = 2,5$ удельный вес меняется с 5,73 до 6,94, для образцов с $\frac{As+S}{Me} = 2,6$ он меняется с 6,54 до 6,84. Это иллюстрируется и другими примерами.

Вместе с тем из таблицы отчетливо видно, что увеличение удельного веса минералов происходит пропорционально увеличению роли кобальта в образцах. Правда, из этой закономерности есть некоторые исключения, но в целом указанная закономерность выдерживается достаточно хорошо.

Подмеченная закономерность вполне понятна, так как по мере увеличения роли кобальта в составе минералов происходит уменьшение параметра их решетки. В то же время известно, что удельный вес минералов кубической сингонии обратно пропорционален кубу параметра их решетки. Сказанное иллюстрируется также и приводимыми в этой таблице

Изменение удельного веса минералов группы

№ п/п	Содержание в вес. %					Прочие компоненты в вес. %	Сумма	$\frac{As + S}{Me}$	Уд. вес
	Co	Ni	Fe	As	S				
1	20,31	—	3,43	74,22	0,89	Cu — 0,16	99,01	2,50	6,449
2	20,01	—	1,51	77,84	0,69	Cu — следы	100,05	2,89	6,78
3	—	18,71	6,82	71,11	2,29	—	98,93	2,32	6,411
4	3,32	12,04	6,52	75,85	—	Cu — 0,94	98,67	2,58	6,537
5	11,72	1,81	5,26	74,52	1,81	Bi — 3,60; Cu — 1,00	99,72	3,02	6,807
6	10,11	8,52	5,05	69,70	4,71	Sb — следы; Bi — 0,97; Cu — 0,94	100,00	2,55	6,272
7	8,28	8,50	4,45	74,84	1,70	Cu — 3,24	101,01	2,53	7,1
8	8,09	12,25	4,70	72,91	0,14	Zn — 2,42	100,51	2,17	6,765
9	1,60	18,96	2,30	76,38	0,11	Sb — 0,31; Bi — 0,34	100,00	2,53	5,734
10	7,31	4,37	7,84	76,55	0,75	Sb — 0,32; Zn — 4,11; Cu — 0,22	101,47	2,59	6,498
11	12,46	3,01	5,16	75,09	1,30	Bi — 0,78; Cu — 1,58; кварц — 0,42	99,80	2,75	6,30
12	8,42	2,18	3,08	45,30	1,10	Bi — следы; Cu — 0,72; нераств. остаток — 39,00	99,80	2,59	6,35
13	3,42	11,90	7,50	75,40	0,73	Cu — 0,39	99,34	2,57	6,54
14	15,88	0,90	6,42	62,85	1,20	Bi — 1,44; Cu — 0,01; нераств. остаток — 10,62	99,32	2,19	6,11
15	3,69	12,01	5,07	77,94	—	—	98,71	2,95	6,32
16	19,52	0,44	74,04	0,13	—	Pb — 0,03; Ag — 4,78; Cu — 0,04; CaO — 0,09; MgO — 0,05	99,12	2,91	6,644
17	13,70	—	3,71	61,59	0,05	Bi — 20,17; Sb — 0,16; Cu — 0,69	100,07	2,69	6,92
18	20,57	1,31	2,35	74,72	1,25	—	100,20	2,51	6,79
19	16,03	0,89	6,89	74,51	1,38	Sb — 0,40	100,10	2,48	6,94
20	17,60	0,44	5,22	75,02	1,51	Sb — 0,56	100,35	2,64	6,84
21	17,66	0,66	3,56	75,70	0,66	Bi — 0,06; нераств. остаток — 1,64	99,94	2,75	6,58
22	20,50	0,20	0,95	75,15	1,18	Cu — 0,10; CO ₂ — 0,16; нераств. остаток — 1,22	99,46	2,81	6,519
23	7,78	12,94	1,04	76,78	1,67	нераств. остаток — 0,44	100,65	2,90	6,551
24	19,91	0,55	2,80	74,67	0,84	нераств. остаток — 0,40	99,17	2,57	6,639
25	18,59	Следы	2,29	77,64	0,82	—	99,34	2,98	6,696

Таблица 5

скуттерудита в зависимости от химического состава

Co : Ni : Fe			Аналитик	Месторождение
Co	Ni	Fe		
84,9	0	15,1	Штроемeyer	Рихельсдорф, Гессен (Stromeuer, 1817)
92,6	0	7,4	Шерер	Скуттеруд, Норвегия (Scheerer, 1837)
0	78,7	21,3	Раммельсберг	Аллемонт, Франция (Rammelsberg, 1849)
14,9	54,2	30,9	Булл	Шнееберг, Саксония (Rose, 1852)
61,4	9,5	29,1	Мариан	Иоахимсталь, Чехославакия (Vogl, 1868)
42,1	35,7	22,2	Петерсен	Виттихен, Баден (Petersen, 1856) (результаты анализа даны после исправления на содержание 5,75% жильного материала)
38,5	39,7	21,8	Герихтен	Бибер, Гессен (Sandberger, 1873) (результаты анализа даны после исправления на содержание 3% Bi)
32,0	49,0	19,0	Раммельсберг	Аннвайрс Таль, Швейцария (Rammelsberg, 1873)
6,9	82,6	10,5	Раммельсберг	Анпаберг, Саксония (Rammelsberg, 1873)
36,6	22,0	41,4	Раммельсберг	Уссеглио, Италия (Rammelsberg, 1873)
59,6	14,4	26,0	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (McCay, 1883) (цифры анализа получены как среднее из двух определений)
60,7	15,9	23,4	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (Holmes, 1947)
14,7	51,3	34,0	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (McCay, 1883)
67,4	3,8	28,8	Мак Кей	Шнееберг, Саксония (Holmes, 1947)
17,5	57,1	25,4	Фольхардт Гиллебранд	Маркирх, Эльзас (Vollhardt, 1888) Грант, Нью Мексико (Hillebrand, 1888—1890) (уд. вес исправлен с учетом 4,80% примеси кварца, не указанной в результатах химического анализа)
78,6	0	21,4	Френцель	Шнееберг, Саксония (Frenzel, 1896)
84,4	5,4	10,2	Уокер	Кобальт, Онтарио (Walker, 1921)
66,2	3,8	30,0	Тодд	Кобальт, Онтарио (Walker a. Parsons, 1924)
74,7	1,9	23,4	Тодд	Кобальт, Онтарио (Walker a. Parsons, 1924)
80,0	3,0	17,0	Тодд	Южный Лоррайн, Онтарио (Bell a. Thomson, 1924)
94,5	0,9	4,6	Рикеби	Южный Лоррайн, Онтарио (Walker, 1925)
35,6	59,4	5,0	Грехем	Оравикца, Венгрия (Holmes, 1947)
85,0	2,4	12,6	Орсель и Журавский	Бу-Аззер, Марокко (Orcel et Jouravsky, 1935)
88,5	0	11,5	Орсель и Журавский	Тот же, что и предыдущий, но после обработки HNO ₃ (Orcel et Jouravsky, 1935)

величинами параметров. Однако очень строгой закономерности нет, по-видимому, из-за недостаточной однородности исходного материала.

Большой интерес представляет также сопоставление образцов с одинаковыми удельными весами, приведенное в табл. 7. Отдельные группы расположены в таблице по мере увеличения удельного веса сверху вниз. Образцы в каждой группе расположены по увеличивающемуся отношению $\frac{As + S}{Me}$. В таблице приведены отношения Co : Ni : Fe для каждого из образцов, а также измеренные или вычисленные по графику величины параметров решетки. Вычисленные величины помещены в скобки.

Таблица 6

Зависимость удельного веса от величины отношения $\frac{As + S}{Me}$

№№ п/п	$\frac{As + S}{Me}$	Удель- ный вес	Co : Ni : Fe			Параметр решетки в кХ	Номер анализа по табл. 2 и 5 (№ таб- лицы указан в знаменателе)
			Co	Ni	[Fe]		
1	2,3	6,41	0	78,7	21,3	—	3/5
2	2,5	5,73	6,9	82,6	10,5	—	9/5
3	2,5	6,45	84,9	0	15,1	—	1/5
4	2,5	6,79	84,4	5,4	10,2	—	18/5
5	2,5	6,94	66,2	3,8	30,0	—	19/5
6	2,6	6,54	14,9	54,2	30,9	—	4/5
7	2,6	6,54	14,7	51,3	34,0	—	13/5
8	2,6	6,64	85,0	2,4	12,6	—	24/5
9	2,6	6,84	74,7	1,9	23,4	—	20/5
10	2,75	6,30	59,6	14,4	26,0	—	11/5
11	2,75	6,58	80,0	3,0	17,0	—	21/5
12	2,8	6,52	94,5	0,9	4,6	—	22/5
13	2,8	6,67	47,2	39,4	13,4	8,228	16/2
14	2,8	6,70	60,4	31,6	8,0	8,207	15/2
15	2,9	6,55	35,6	59,4	5,0	—	23/5
16	2,9	6,78	92,6	0	7,4	—	2/5
17	2,95	6,32	17,5	57,1	25,4	—	15/5
18	2,95	6,52	31,4	62,1	6,5	8,286	26/2
19	2,95	6,54	26,6	67,1	6,3	8,294	29/2
20	2,95	6,55	49,6	42,5	7,9	8,244	19/2
21	3,0	6,54	50,2	38,2	11,6	8,236	17/2
22	3,0	6,70	88,5	0	11,5	—	25/5
23	3,1	6,53	42,8	52,1	5,0	8,265	23/2

Из таблицы 7 видно, что образцы с одинаковым удельным весом могут иметь различные величины отношения $\frac{As + S}{Me}$. Это особенно наглядно выявляется на примере наиболее многочисленной группы, объединяющей минералы с удельным весом 6,53—6,55. Отношения $\frac{As + S}{Me}$ изменяются в них с 2,6 до 3,06.

Из этой же таблицы следует, что по мере увеличения отношения $\frac{As + S}{Me}$ увеличивается также и относительная роль кобальта в этих соединениях. Вместе с тем параметр их решетки почти не изменяется.

Удельный вес в минералах с различным отношением $\frac{As+S}{Me}$ и близкими параметрами решетки может оставаться постоянным только в том случае, если будет сохраняться почти постоянным их молекулярный вес.

При недостатке мышьяка до формулы $MeAs_3$ или структурной формулы $Me_4(As_4)_3 = Me_4As_{12}$ можно допустить различные варианты.

Так, недостаток мышьяка может быть связан с его «выщелачиванием». В этом случае формула должна иметь вид Me_4As_{12-x} . Именно такой вид придает формуле минералов группы скуттерудита большинство авторов. Из указанной формулы следует, что по мере увеличения дефицита мышьяка x будет увеличиваться, а молекулярный вес уменьшаться. Это противоречит установленной выше закономерности сохранения постоянного удельного веса, и, таким образом, формула Me_4As_{12-x} для этой группы минералов неверна.

Таблица 7

Изменение величины отношения $\frac{As+S}{Me}$ в образцах с равным удельным весом

Номер анализа по табл. 2 и 5 (номер таблицы указан в знаменателе)	Уд. вес	As+S	Co : Ni : Fe			Параметр решетки, измеренный или рассчитанный (в скобках) в kX
		Me	Co	Ni	Fe	
4/5	6,54	2,6	14,9	54,2	30,9	(8,26)
23/5	6,55	2,9	35,6	59,4	5,0	(8,27)
19/2	6,55	2,93	49,6	42,5	7,9	8,244
17/2	6,54	3,02	50,2	38,2	11,6	8,236
23/2	6,53	3,06	42,8	52,1	5,0	8,259
15/2	6,70	2,8	60,4	31,6	8,0	8,207
25/5	6,70	2,98	88,5	0	11,5	(8,20)
18/5	6,79	2,5	84,4	5,4	10,2	(8,19)
2/5	6,78	2,89	92,6	0	7,4	(8,19)

Дефицит мышьяка может быть вызван избытком атомов металла по формуле $Me_{4+x}As_{12}$. При увеличении x в этом случае должно происходить увеличение молекулярного и, следовательно, удельного веса образца, что также противоречит действительности. Таким образом, и эта формула оказывается неверной.

Недостаток мышьяка может быть объяснен заменой части атомов мышьяка эквивалентным числом атомов металла по формуле $Me_{4+x}As_{12-x}$. Но и в этом случае с ростом x будет происходить уменьшение удельного веса, так как атом Me в полтора раза легче атома As.

При сохранении постоянным молекулярного веса дефицит мышьяка можно объяснить только заменой атомов As в полтора раза большим числом атомов металла. В этом случае формула должна иметь вид $Me_{4+1,5x}As_{12-x}$. Этот вариант хорошо объясняет найденную выше закономерность и, очевидно, должен быть принят в настоящее время.

Интересно, что если x в формуле $Me_{4+1,5x}As_{12-x}$ равен 0, то получается формула $Me_4As_{12} = 4MeAs_3$, если же $x = 1$, формула будет иметь вид: $Me_{4+1,5}As_{12-1} = Me_{5,5}As_{11} = 5,5MeAs_2$.

В заключение необходимо остановиться на характере величины x . Как уже отмечалось, в минералах одного и того же удельного веса, но

с разным отношением $\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Me}}$, т. е. с разным x , уменьшение x происходит одновременно с увеличением роли кобальта в минерале, при этом роль никеля обычно уменьшается, тогда как количество железа резко не изменяется. Таким образом x , при прочих равных условиях, обратно пропорционален содержанию никеля в минерале. Это, возможно, связано с тем, что в соединении $\text{Me}_4(\text{As}_4)_3$ формальная валентность Me , согласно Н. В. Белову (1955), равна 3. Именно эта валентность, по-видимому, характерна для кобальта. В то же время для никеля более характерна валентность 2, что ведет при повышении его содержания к увеличению относительной роли металла в соединении, так как $2\text{MeAs}_2 + \text{Me} \rightarrow 3\text{MeAs}_2$.

Таким образом, дефицит мышьяка зависит прежде всего от условий, в которых происходило образование арсенидов, в частности, от количества никеля, содержавшегося в растворе. В некоторых случаях кобальт также может переходить в двухвалентное состояние и приводить к дефициту мышьяка, но при этом должна быть более восстановительная обстановка.

Изложенные выше закономерности установлены на имеющемся в настоящее время фактическом материале. Они позволяют несколько по-новому подойти к освещению минералов сложной группы скуттерудита. Вместе с тем необходимы дополнительные сведения как по природным, так и по искусственным соединениям, для того чтобы окончательно выяснить характер этих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т. и Прихидько П. Л. Хлоантит из полиметаллического месторождения Кургашикан (Узбекская ССР).— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 4, 1956.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. V. Минер. сборник Львовск. геол. об-ва, № 8, 1955.
- Годовиков А. А., Рудрякова В. А. О некоторых особенностях процесса окисления шмальтин-хлоантита.— Изв. АН СССР, серия геол., № 10, 1958.
- Яхонтова Л. К., Островская И. В., Букина А. Н. К вопросу о растворимости шмальтина в серной кислоте.— Труды Минер. музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, вып. 8, 1956.
- Ваимхаер Н. Über die Struktur und die mikroskopische Beschaffenheit von Speiskobalt und Chloanthit.— Zs. Krist., Bd. 12, 1886.
- Bell J. M. a. Thomson E. The effect of deep seated alteration upon the mineralogical and geological features of the Keeley Silver Mine.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 17, 1924.
- Beutell A. u. Lorenz F. Zerlegung des Speiskobalts und Löllingits durch Luftoxydation.— Cbl. Miner., № 12, 1915.
- Frenzel A. Vorkommnisse von Zschorlau.— Miner.-petr. Mitt. (Tscherm.), 1896.
- Harcourt C. A. Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns.— Amer. Miner., v. 27, 1942.
- Hillebrand W. F. An argentiferous arsenide of nickel and cobalt — Colorado Sci. Soc., v. 3, 1888—1890.
- Holmes R. J. Higher mineral arsenides of cobalt, nickel and iron.— Geol. Soc. Amer., Bull. 58, № 4, 1947.
- Jouravsky G. Sur la composition minéralogique des arsénures cubiques. — Bull. Soc. Miner. France, t. 71, № 7—12, 1948.
- McSay L. W. Beitrag zur Kenntniss der Kobalt-Nickel- und Eisenkiese (Ref.).— Zs. Krist., Bd. 9, 1883.
- Oftedal J. Die Kristallstruktur von Skutterudit und Speiskobalt-Chloanthit.— Zs. Krist., Bd. 66, H. 5/6, 1928.
- Orcel J. et Jouravsky G. Le mineral de cobalt de Bou-Azzer (Maroc), sa composition minéralogique et sa structure.— Congr. Intern. Miner., Mét., Geol. appl., Sect. geol. appl., t. 1, 1935.
- Рясков М. А. a. Berry L. G. Röntgenographic observations on ore minerals.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 44, 1940.

- Petersen Th. Über die Mineralien der barytischen Erzgänge von Wittichen in Baden.— Pogg. Ann., Bd. 134, 1868.
- Ramdohr P. — Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, Akad. Verl., 1955.
- Rammelsberg C. F. Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie, Suppl. IV. Berlin., 1849.
- Rammelsberg C. F. Untersuchung einiger natürlichen Arsen- und Schwefelverbindungen.— Zs. Dtsch. Geol. Ges., Bd. 25, 1873.
- Rose G. Das Kristallo-Chemische Mineralsystem. Leipzig, 1852.
- Sandberger F. Über Speiskobalt und Spatiopyrite von Bieber in Hessen.— Akad. Münch. Sitzber, Math.-Phys. Klasse, Bd. 3, 1873.
- Scheerer Th. Über zwei norwegische Kobalterze von den Skutteruder Gruben.— Pogg. Ann., Bd. 42, 1837.
- Short M. N. A qualitative and quantitative determination of the ores of Cobalt, Ontario.— Econ. Geol., v. 25, 1930.
- Spence H. S. The pitchblende and silver discoveries at Great Bear Lake, Northwest territories. Canada Dept. Mines, Invest. Miner. Res. Min. Ind., 1931. Ottawa, 1932.
- Stromeyer F. Eine chemische Untersuchung des Kobaltglanzes von Skutterud in Modum-Kirchspiel in Norwegen und eine Analyse des krystallisierten Speiskobalts von Rigelsdorf in Hessen.— Gött. Geol. Anz., Bd. 2, 1817.
- Thomson E. A qualitative and quantitative determination of the ores of Cobalt, Ontario.— Econ. Geol., v. 25, 1930.
- Vogl J. F. Gängverhältnisse und Mineralreichtum Joachimsthal, Teplitz, Bohemia. 1856 (по R. J. Holmes).
- Vollhardt G. Versuche über Speiskobalt (Ref.).— Zs. Krist., Bd. 14, 1888.
- Walker T. L. Skutterudite from Cobalt, Ontario.— Amer. Miner., v. 6, 1921.
- Walker T. L. Arsenides from the silver veins of South Lorrain, Ontario.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 20, 1925.
- Walker T. L. Oxydation of arsenides of cobalt, nickel and iron.— Amer. Miner., v. 11, 1926.
- Walker T. L. a. Parsons A. L. Skutterudite and loellingite from the La Rose Mine, Cobalt, Ontario.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 17, 1924.
- Waller E. a. Moses A. J. A probably new nickel arsenide.— Columbia Univ. School Mines, Quart. 14, 1892 (по R. J. Holmes).