

того, средние линии Sr, слабые линии Si, Fe, Mn, Na, Zr, Hf, Y, Yb, Zn и следы линий Ti, Cu, Bi.

Спектральные анализы пиролюзита, ассоциирующегося с Ni-содержащим кальцитом, и более ранних аллофаноидов отмечают постоянное присутствие в них Ni, Cu и Zn.

1. Аллофан прозрачный, желто-зеленый: выше средних линий Ca, Be, Ni, Mg, Y; средние линии Cu; слабые и очень слабые линии Zn, Nb, Ga, Mn, Ti, La, P, Fe, Y.
2. Аллофан голубоватый. Средние линии Ca, Ni; слабые линии Be, Co, Mg, Mn, P, Fe, Y.
3. Аллофан желтоватый: средние линии Ca; слабые линии Ni, Be, Mg, P; следы линий Y, Fe, Mn, Zn, Cu.
4. Пиролюзит землистый: выше средних линий Ca, Mg; средние линии Ni, Ba; слабые линии Co, Si, Al; очень слабые линии Fe, Na, Zn, Cu, Sr, Ti.

В пиритовых конкрециях, часто встречающихся в оксфордских глинах, покрывающих толщу известняков, Л. М. Лебедев (1954) установил постоянную примесь сфалерита, галенита и бравойта. Эти минералы и являются источниками примесей Ni, Cu, Zn, Pb в эпигенетических минералах зоны контакта отложений юры и карбона.

ЛИТЕРАТУРА

- П. Барсанов. Материалы по изучению люминесценции минералов. Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- М. Давышин. Геологическое строение и полезные ископаемые Москвы и ее окрестностей. МОИП, 1947.
- Л. М. Лебедев. Сульфиды полиметаллов и никеля в юрских отложениях Подмосквья. Докл. АН СССР, т. ХСVIII, № 2, 1954.
- А. Е. Ферсман. К минералогии каменноугольных отложений окрестностей г. Боровичей. Избр. труды, т. I, стр. 789, 1952.

Н. Г. СУМИН

ХЛОРОШПИНЕЛЬ — МАГНЕЗИАЛЬНО-ЦИНКОВАЯ ШПИНЕЛЬ

Шпинель зеленого цвета в Прасковье-Евгеньевской копи на Урале была обнаружена Барбот де Марни в 1833 г. и описана Густавом Розе (Rose, 1841) в 1840 г. Последний на основании своеобразия химического состава выделил ее под названием хлорошпинели.

Данные анализов хлорошпинели (табл. 1) приводятся во всех справочниках русских и иностранных (Doelter, 1924).

Таблица 1

Химический состав хлорошпинели (по Г. Розе)

Компоненты	MgO	CaO	CuO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Сумма
Анализ I	26,77	0,27	0,27	64,13	8,70	100,14
» II	27,49	—	0,62	57,34	14,77	100,22
Среднее	27,13	0,13	0,45	60,74	11,73	100,18

Шпинель встречается в виде хорошо образованных октаэдров (111) в комбинации с ромбическим додекаэдром (110) величиной 1—5 мм. Часто наблюдаются двойники по характерному шпинелевому закону, образующие дендритоподобные сростки.

По данным Г. Розе, хлорошпинель отличается от цейлонита тем, что в ней часть Al изоморфно замещается окисным Fe, содержание которого непостоянно, а также наблюдается присутствие до 0,5% окиси Cu. В цейлоните железо находится в виде закиси и изоморфно замещает магний.

Цвет кристаллов хлорошпинели темнозеленый до желтого. Черта желтовато-белая; хлорошпинель обладает стекляннм блеском в изломе, в краях просвечивает. Удельный вес, по Г. Розе, 3,591—3,594; твердость 8. Под микроскопом шпинель чаще зеленая, редко бесцветная или со слабо-зеленоватым оттенком, с хорошо выраженной шагреневой поверхностью и трещинами, напоминающими спайность по кубу. Нередко в центре зерен шпинели включены зерна перовскита и магнетита. Показатели преломления определялись значительно позже Л. Л. Шилиным, работавшим на этом месторождении, затем автором. Результаты измерения оказались тождественными:

а) шпинель зеленого цвета, со щеток в хлоритовом сланце, так называемая хлорошпинель, $N = 1,782 \pm 0,004$;

б) шпинель из хлоритовой породы в зальбанде рудной жилы и самого магнетита, $N = 1,724 \pm 0,002$.

Приведенные данные являются средними из трех определений.

В рудной жиле шпинель выделяется после магнетита, гематита и перовскита. В щетках на хлоритовом сланце она образуется после сфена совместно с листоватым хлоритом, но раньше клиноцоизита. В хлоритовой породе шпинель выделялась совместно с магнетитом и раньше хлорита.

Полученные оптическими исследованиями данные указывают, что в коях Шишимских гор встречены две разновидности шпинели.

Первая, описанная еще Г. Розе и собранная им со щеток хлоритового сланца, была анализирована и определена как хлорошпинель, а позднее по оптическим данным Л. Л. Шилиным отнесена к цейлониту.

Вторая разновидность, встречающаяся в хлоритовом сланце Прасковье-Евгеньевской копи и в рудных жилах перовскито-шпинелевого магнетита Большой Шишимской копи, отнесена Л. Л. Шилиным к обыкновенной шпинели.

Ранее П. Еремеев (1869), изучая присланные ему И. Редикорцевым минералы из только что открытой Прасковье-Евгеньевской копи, наростшие кристаллы шпинели синевато-изумрудного цвета в хлоритовом сланце назвал также хлорошпинелью, чем подтвердил правильность исследования Г. Розе.

Химического анализа шпинели П. Еремеев, как видно, не производил; Si была обнаружена им при помощи паяльной трубки, что и заставило его согласиться с определением Г. Розе.

В коллекциях Минералогического музея АН СССР находятся в достаточном количестве образцы всех этих разновидностей шпинели, и по времени сбора часть их относится к первой половине XIX в.

При изучении элементов примесей в шпинелях (Сумин, 1950) автором было обращено внимание на спектральный анализ шпинели Прасковье-Евгеньевской копи, который показал довольно интенсивные линии Co.

Это обстоятельство побудило меня подвергнуть ревизии образцы, хранящиеся в музее под названием хлорошпинели, тем более что исследования последней относятся к первой половине XIX в. (1840 г.) и с тех пор не

повторялись. Представлялось небезинтересным произвести вновь химический анализ хлорошпинели из этого же месторождения, широко известного в литературе, на безусловно чистом материале.

Отобранный минералогический материал предварительно был просмотрен под микроскопом с целью избежать примесей рудных включений. Затем шпинель была подвергнута химическому анализу (аналитик В. А. Молева). Результат анализа приводится в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав хлорошпинели

Оксиды	Вес. %	Пересчет на 100%	Молекулярные количества	Суммы молекулярных количеств
MgO	14,32	14,19	0,352	0,352 } 0,269 } 0,621
ZnO	16,90	16,76	0,206	
FeO	4,26	4,23	0,052	
CoO	0,20	0,19	0,003	0,612
MnO	0,60	0,59	0,008	
Al ₂ O ₃	60,96	60,43	0,59	
Fe ₂ O ₃	3,64	3,61	0,022	
Сумма	100,88	100,00		

Пересчитав данные анализа на 100% и вычислив молекулярный вес, мы получили отношения, по которым формула так называемой хлорошпинели получается в виде (Mg, Zn) O · Al₂O₃.

При сопоставлении состава с данными оптического исследования, произведенного с большой точностью ($N = 1,782 \pm 0,004$), и удельным весом 3,594 исследуемая нами шпинель оказалась промежуточной между обычной магнезиальной шпинелью и цинковой шпинелью — ганитом.

Таблица 3

Химический состав хлорошпинели

Оксиды	Анализ Г. Розе (1840)			4 Анализ Молевой (1949)	5 Пересчет FeO в Fe ₂ O ₃ , а ZnO в MgO	6 Анализ № 4 после пересчета FeO и ZnO	7 Пересчет анализа № 4 на 100%
	1	2	3 средний				
Al ₂ O ₃	64,13	57,34	60,74	60,96	—	60,96	65,68
Fe ₂ O ₃	8,70	14,77	11,73	3,64	—	8,37	9,03
FeO	—	—	—	4,26	4,73	—	—
MgO	26,77	27,49	27,13	14,32	—	22,69	24,45
ZnO	—	—	—	16,90	8,37	—	—
MnO	—	—	—	0,60	—	0,60	0,63
CoO	—	—	—	0,20	—	0,20	0,21
CuO	0,27	0,62	0,45	Нет	—	—	—
CaO	0,27	—	0,13	Следы	—	—	Следы
Сумма	100,14	100,22	100,18	100,88	—	92,82	100,00

Сравнивая данные химических анализов хлорошпинели Г. Розе (табл. 3) с полученными нами результатами, мы наблюдаем несоответствие между ними, хотя исследуемый материал, несомненно, был один и тот же. По данным Г. Розе, хлорошпинель является магниальной разновидностью, а по нашим — минерал оказался типичной магниально-цинковой шпинелью.

Ошибочность определений Г. Розе, несомненно, заключается в общем ходе его анализа шпинели.

Начальной стадией анализа было выделение из раствора полуторных окислов Al и Fe обычным методом, которым пользуются и до настоящего времени. Поэтому процентное содержание их как в наших, так и в анализах Г. Розе мало различается.

Затем из оставшихся растворов должно следовать определение щелочноземельных металлов с предварительным отделением Mn, Co, Ni, Zn, что в анализах Г. Розе не было проделано, поскольку шпинель подвергалась анализу как заведомо магниальная.

Магний и цинк определяются одним методом в виде пирофосфорнокислых солей, осаждающихся из растворов путем прибавления соли ортофосфорной кислоты в присутствии хлористого аммония и аммиака. Осаждаются они в виде фосфорномагниевой и цинковой солей и лишь после прокаливании осадка превращаются в пирофосфорнокислые соли Mg и Zn в виде $Mg_2P_2O_7$ и $Zn_2P_2O_7$, после чего производится расчет. Поскольку Zn не выделялся из раствора после осаждения полуторных окислов, то данные в анализах Г. Розе по Mg оказались суммарными с Zn (1, 2, 3), что уточняется данными нашего анализа 1949 г.

Если полученные нами результаты по окиси Fe и Zn (4) пересчитать первый на Fe_2O_3 и второй на MgO (5), затем суммировать (6) и пересчитать на 100% (7), то получаются результаты, аналогичные данным Г. Розе в пределах точности его анализов.

Определение Г. Розе в «хлорошпинелях» Cu (до 0,5%) при полном отсутствии ее в анализируемых нами образцах также можно объяснить ошибкой аналитика.

В нашем материале Cu обнаруживается только спектральным анализом в виде слабых линий или чаще всего ничтожных следов, что, естественно, не может быть определено количественным химическим анализом, тогда как старые анализы показали ее содержание 0,27—0,62%.

Ошибочность определения Cu в «хлорошпинелях» в количестве до 0,5%, по Г. Розе, также вероятна, если принять во внимание, что методика определения Cu более ста лет назад не была столь совершенной, как сейчас. Наиболее точным из ныне существующих методов определения Cu является электролитический, который был впервые введен в аналитическую химию Джибсом (Gibbs, 1864) в 1864 г. Между тем анализы Г. Розе были произведены в 1840 г., когда определение Cu производилось общепринятым тогда методом выделения в виде окиси и осаждения из растворов едким кали.

При общих равных условиях находящийся в этом растворе Co также осаждается едким кали, как Cu. Правда, этим методом при определении Co теперь не пользуются, потому что при прокаливании он дает два разных смешанных окисла: CoO и Co_2O_3 .

Для Co, как и для Cu, лучшим способом определения является электролиз. Поэтому понятно, если принять во внимание высказанное выше предположение, что полученные Г. Розе данные для меди при близости атомных весов ее с Co количественно соответствуют данным нашего анализа по содержанию Co. П. Еремеев, определивший медь только

качественно путем окраски перлов буры и фосфорной соли, ошибочно принял за перл меди перлы кобальта и железа, которые по цвету близки к перлу меди (в горячем состоянии — зеленые, а в холодном — синие и голубые).

Это обстоятельство, очевидно, не было учтено П. Еремеевым, так как присутствие в составе шпинели Co и Fe он не мог и подозревать.

Таким образом, из изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Все, что до сих пор принималось на Южном Урале в Прасковье-Евгеньевской копи за хлорошпинель, является особым видом промежуточной шпинели, стоящей между обычной магниальной и цинковой шпинелью — ганитом.

2. По парагенетической ассоциации минералов эта шпинель характерна своей приуроченностью к контактам габбровых массивов и титано-магнетитовым месторождениям, генетически связанным с комплексом основных пород.

3. Темнозеленый цвет, подобный цвету ганита, и постоянное содержание в шпинели Co являются ее типоморфными особенностями.

ЛИТЕРАТУРА

- П. Еремеев. Замечательные экземпляры ильменорутила, титанистого железняка и шпинели из Уральских гор. ЗМО, т. IV, стр. 201, 1869.
 Н. Г. Сумин. Об элементах — примесях в шпинелях. Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 2, 1950.
 Gibbs. Zeitschrift f. anal. Chem., Bd. 3, S. 334, 1864.
 C. Doelter. Handbuch der Mineralchemie, Bd. III Teil 2, S. 515, 1924.
 G. Rose. Chlorspinell, ein neues Mineral des Urals. Poggend. Ann. d. Phys., Bd. 50, S. 652, 1841.

Н. Г. СУМИН

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИЗОМОРФНОГО РЯДА ОЛИВЕНИТ — ЛИБЕТЕНИТ

Минералы либетенит $\text{Cu}_2[\text{OHPO}_4]$ и оливенит $\text{Cu}_2[\text{OH AsO}_4]$ часто встречаются в одних и тех же месторождениях, образуя кристаллы почти одинакового облика, и имеют много общих черт, поэтому при макроскопическом определении их часто смешивают.

Так, например, ошибочно был определен оливенит в Меднорудянском месторождении. В некоторых минералогических справочниках (Бетехтин, 1950) и (Дана, 1937) мы до сих пор находим указания на совместное нахождение оливенита и либетенита на Урале (Меднорудянское месторождение у Нижнего Тагила). Особенно много образцов оливенита из этого месторождения было записано в каталогах минералогических музеев Союза. Однако после проведенной нами ревизии образцов минералогических коллекций музеев (Минералогический музей АН СССР в Москве, музей Ленинградского горного института, Минералогического кабинета Ленинградского государственного университета и Свердловского Горного института) во всех случаях образцы, записанные как оливениты из Меднорудьянска, при проверке оказались либетенитами этого же месторождения.