

## О СУЛЬФОАРСЕНИДАХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА (СОСТАВ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, СВОЙСТВА, НОМЕНКЛАТУРА)

Применение современных методов изучения минералов (электронная микроскопия, локальное микрозондирование, микродифракция и др.) одновременно с широко развитыми экспериментальными исследованиями непрерывно уточняет наши знания об особенностях состава, структуры и свойств минералов. Однако новые факты, публикуемые в отдельных статьях, часто не увязываются с уже известными данными и существующими классификациями. В значительной мере это относится к сульфоарсенидам кобальта, никеля и железа, для которых характерно особенно большое разнообразие в изоморфных замещениях между близкими по свойствам элементами триады. В этой статье обобщаются и систематизируются заимствованные из литературы и полученные авторами в результате собственных исследований данные по составу, структурным особенностям, свойствам и условиям образования сульфоарсенидов кобальта, никеля и железа, а также обсуждается номенклатура этих минералов.

Сульфоарсениды Co, Ni и Fe по особенностям состава и кристаллической структуры подразделяются на две группы: 1) кубические и псевдокубические сульфоарсениды Co и Ni (группа кобальтина — герсдорфита) и 2) ромбические и псевдоромбические сульфоарсениды Co и Fe (группа арсенипирита — глаукодота — аллоклазита).

*Сульфоарсениды Co и Ni:* кобальтин  $\text{CoAsS}$  и герсдорфит  $\text{NiAsS}$  — имеют структуру типа пирита, но менее совершенную в результате замены гантелеобразного аниона серы на мышьяк — серу. Оба минерала часто образуют кристаллы в форме куба, пентагондодекаэдра или октаэдра. Однако явно кубические кристаллы под микроскопом нередко обнаруживают оптическую анизотропию, что особенно часто наблюдается у кобальтина. На основании рентгеноструктурных исследований кобальтина было высказано предположение о связи анизотропии с различной степенью упорядоченности мышьяка и серы [1] или с отклонением от кубической симметрии к ромбической, возможно, даже моноклинной [2].

В настоящее время для кобальтина установлено два типа структур [3]: кубическая  $\text{Pa}\bar{3}$  — со статистическим (неупорядоченным) распределением мышьяка и серы в гантелях и псевдокубическая (ромбическая)  $\text{Pca}2_1$  — с упорядоченным распределением этих анионов. При этом опытным путем доказано, что выше  $850^\circ\text{C}$  анизотропный кобальтин типа  $\text{Pca}2_1$  полностью становится изотропным и приобретает кубическую структуру типа  $\text{Pa}\bar{3}$ . Кристаллическая структура герсдорфита более сложная и описывается тремя пространственными группами [4, 5, 6]: кубической  $\text{Pa}\bar{3}$  — с неупорядоченным распределением мышьяка и серы; кубической  $\text{P}2_13$  — с упорядоченным распределением анионов; псевдокубической (триклинной)  $\text{P}1$  — с неупорядоченным распределением мышьяка и серы и некоторым смещением их относительно идеальных пиритовых позиций. Своего рода индикатором установленных для кобальтина и герсдорфита пространственных групп являются характерные отражения (001) и (011) на порошкограммах этих минералов (табл. 1),

Таблица 1

Связь отражений (001) и (011) с особенностями структуры кобальтина и герсдорфита (по [7])

Минерал	Пространственная группа и структурные особенности	Отражения на портокгограмме	
		(001)	(011)
Кобальтин	Pa3 — кубический, неупорядоченный	—	—
	Pca2 <sub>1</sub> — псевдокубический, упорядоченный	+	+
Герсдорфит	Pa3 — кубический, неупорядоченный	—	—
	P2 <sub>1</sub> 3 — кубический, упорядоченный	—	+
	P1 — псевдокубический, неупорядоченный	+	+

Примечание. Знак (+) — «есть»; (—) — «нет».

причем интенсивность отражения (001) количественно характеризует степень искажения кубической решетки, что, в свою очередь, прямо коррелируется с силой оптической анизотропии [7].

По химическому составу кобальтин принадлежит к числу собственно кобальтовых минералов с относительно высоким содержанием кобальта. Новые анализы минерала [8—12] в подавляющем числе случаев на треугольной диаграмме составов (рис. 1) попадают в поле «нормального кобальтина» [13], по существу не изменяя его контуров. По данным 70 достоверных химических и микронзондовых анализов кобальтина содержание кобальта в минерале колеблется в узких пределах — от 29 до 35 вес.%. В этих же анализах содержание никеля колеблется от следов или полного отсутствия до 1,5 вес.% и железа — от количеств менее 1% до 5—6 вес.%. В соответствии с этим поле фигуративных точек анализов нормального кобальтина на треугольной диаграмме занимает небольшой участок, располагающийся у стороны Co—Fe, в непосредственной близости от кобальтовой вершины треугольника. Содержание никеля в атомных процентах по отношению к сумме Co+Ni+Fe колеблется от нуля до 5% и железа — от 2,5 до 18,5%. Выявленные колебания мышьяка и серы в составе природного кобальтина укладываются в пределы  $\text{CoAs}_{1,05}\text{S}_{0,95}$ — $\text{CoAs}_{0,9}\text{S}_{1,1}$  [8]. Атомные отношения  $\frac{\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}}{\text{As} + \text{S}}$  близки к стехиометричным.

Параметр  $a_0$  кобальтина колеблется от 5,56 до 5,62 Å, но в большинстве случаев приближается к величине 5,58 Å. Синтезированный кобальтин имеет  $a_0 = 5,572$ — $5,579$  Å. Изоморфные примеси железа и особенно никеля увеличивают параметр  $a_0$  [8]. Увеличение отношения S/As незначительно уменьшает  $a_0$  — от 5,557 Å для состава  $\text{CoAs}_{0,98}\text{S}_{1,02}$  до 5,563 Å для состава  $\text{CoAs}_{0,46}\text{S}_{1,60}$ , синтезированных при 550°C [14].

Реже встречающийся никелевый аналог кобальтина — герсдорфит — имеет более сложный состав, который в настоящее время достаточно полно и всесторонне изучен как на природных, так и на синтезированных образцах. Имеющиеся данные 220 полных анализов природного герсдорфита [13, 8, 15—18] показывают резкое колебание в содержаниях отдельных компонентов в составе этого минерала: Ni от 15 до 38—40%, Co и Fe — от следов до 14—17%, As — от 35 до 64% и S — от 6 до 22,5%. Кроме того, состав герсдорфита часто усложняется присутствием сурьмы, количество которой обычно не превышает 1—2 вес.%. Реже встречающиеся более высокие ее содержания в 7—12% характеризуют уже переход герсдорфита к малоизученной пока разновидности — *кориниту* Ni(As, Sb)S.

Нормальный стехиометричный герсдорфит, близкий по составу к NiAsS, встречается редко. Для герсдорфита чрезвычайно характерны

широкие вариации в соотношениях мышьяка и серы. Максимальные их колебания на природных образцах выявлены Д. Клеммом [8] — от  $MeAs_{1,6}S_{0,4}$  до  $MeAs_{0,8}S_{1,2}$  и Б. Рознером [15] — от  $MeAs_{1,63}S_{0,37}$  до  $MeAs_{0,95}S_{1,05}$  при изменении атомного отношения As/S от 4,82 до 0,92. Еще значительнее колебания в отношении As/S в герсдорфите, синтезированном Р. Яндом [19] при 700°С, когда наблюдался непрерывный ряд гомогенных составов от  $NiAs_{1,77}S_{0,23}$  до  $NiAs_{0,77}S_{1,23}$ . Однако для природных образцов герсдорфита в большинстве случаев характерно преобладание мышьяка над серой, обратные соотношения встречаются реже и незначительно отличаются от стехиометричных. Несмотря на

колеблющиеся содержания As и S, атомные отношения  $\frac{Ni + Co + Fe}{As + S}$ , близкие к 0,5, постоянно выдерживаются. Не менее значительны для герсдорфита и колебания в отношениях Co : Ni : Fe. Многочисленные новые, главным образом микрозондовые, анализы минерала (около 175), появившиеся за последние 15 лет, фактически не изменили на треугольной диаграмме площади составов, установленной ранее [13]. Поле герсдорфита занимает значительную площадь, контур которой включает точки с максимальным содержанием кобальта в 35 и железа — в 42 ат. % (рис. 1).

Параметр  $a_0$  природного герсдорфита, по данным разных исследователей, изменяется по 5,60 до 5,719 Å. На синтезированных образцах герсдорфита показано, что величина  $a_0$  зависит, с одной стороны, от изоморфных примесей кобальта и железа [8], а с другой — от соотношения мышьяка и серы [19]. Стехиометричный герсдорфит состава NiAsS имеет  $a_0 = 5,69$  Å. Вхождение кобальта и железа уменьшает эту величину. С увеличением содержания мышьяка  $a_0$  растет и для состава  $NiAs_{1,77}S_{0,23}$  достигает величины 5,73 Å<sup>4</sup>; наоборот, с увеличением содержания серы  $a_0$  уменьшается и для состава  $NiAs_{0,77}S_{1,23}$  имеет величину 5,68 Å. Примеси сурьмы, подобно мышьяку, также увеличивают  $a_0$ . Из сказанного становятся понятными значительные колебания параметра  $a_0$  природного герсдорфита, поскольку очевидно, что величина  $a_0$  является сложной функцией сильно варьирующего состава минерала.

Кобальтин широко распространен в гидротермальных сульфоарсенидных кобальтовых и мышьяковых кобальто-никелевых месторождениях, в кобальтоносных скарпах и кобальтовых фальбандах. Рассеянная вкрапленность минерала обнаруживается в железорудных скарпах, медноколчеданных и сульфидных медно-никелевых месторождениях.

В отраженном свете для кобальтина характерен розовый цвет, значительное отражение (при  $\lambda = 580$  нм  $R = 51,8 - 52,8\%$  [21, 22]), резко выраженный положительный рельеф (микротвердость колеблется в пределах 886—1116 кгс/мм<sup>2</sup> [23]) очень типичных для него идиоморфных кристаллов или полнокристаллических масс. В крупных кристаллах кобальтина часто наблюдается пластинчатая sdвойникованность, реже — крупнозональное строение, выявляемое травлением перманганатом калия с серной кислотой.

Герсдорфит обычен в арсенидных никель-кобальтовых гидротермальных месторождениях, а также в более редком типе никелин-хромитовых жил, иногда отмечается и в других месторождениях в составе наложенной арсенидно-никелевой минерализации. Минерал чаще наблюдается в пластинчатых или массивно-зернистых агрегатах, реже — в виде октаэдрических, кубооктаэдрических и пентагондодекаэдрических кристаллов. Для кристаллических зерен герсдорфита в отличие от кобальтина

<sup>1</sup> Крутовит  $Ni_{1-x}As_2$ , имеющий структуру упорядоченного герсдорфита и являющийся крайним, мышьяковым членом в ряду герсдорфит — крутовит ( $NiAsS - NiAs_2$ ), имеет и наибольшее значение  $a_0$ ; 5,786—5,794 Å [20].

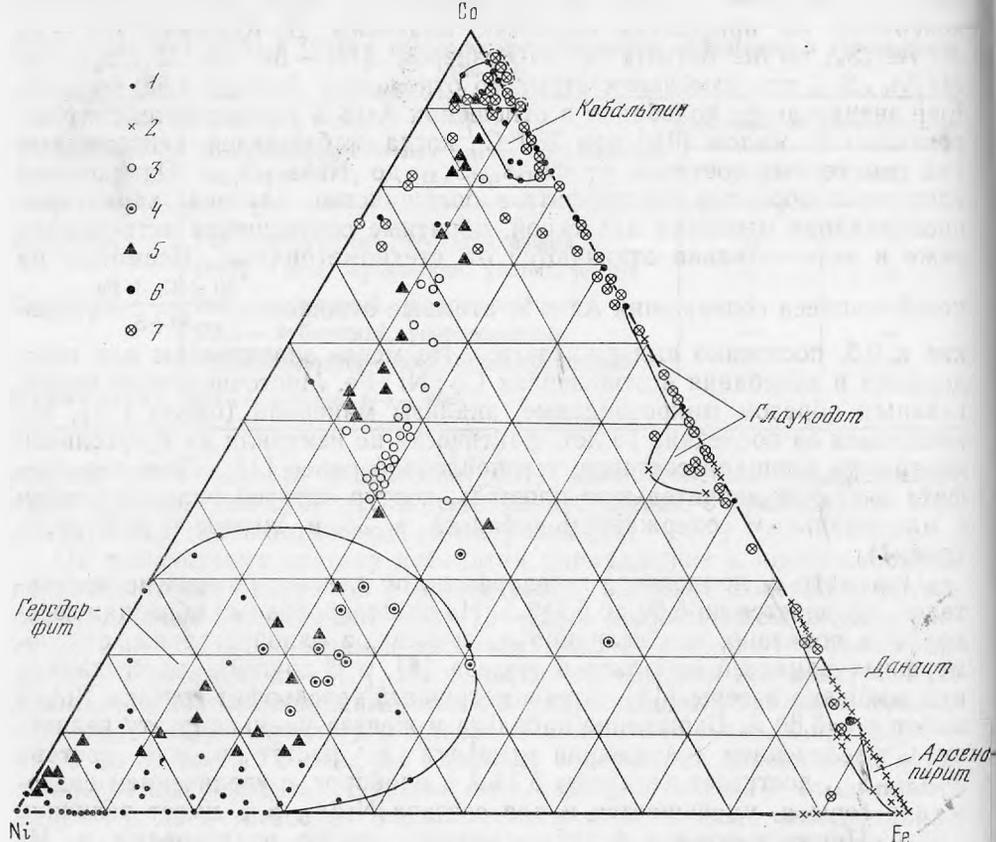


Рис. 1. Атомные отношения (%) Co, Ni и Fe в сульфoарсенидах кубического и ромбического рядов

1, 2 — составы кубических и ромбических сульфoарсенидов Co, Ni и Fe и контуры минералов, по Г. А. Крутову [13]; 3—6 — новые анализы кубических сульфoарсенидов: 3 — из месторождения Оутукумпу, Финляндия, 4 — из месторождения Ла Галлега, Испания, 5 — из ультраосновных пород среднего Приднeпровья, 6 — из месторождения Одра-Баш; 7 — новые анализы ромбических сульфoарсенидов из месторождений Тувы и Алтая, Абаканского, Дашкесанского, а также Бу-Аззер в Марокко и др.

почти всегда характерно зональное строение, особенно резко проявляющееся в периферических участках и хорошо заметное под микроскопом даже без травления — по разному рельефу и по колеблющимся отражению и тону окраски отдельных зон. Отчетливо выявляется зональность и неоднородность в зернах герсдорфита в обратнорассеянных электронах при исследовании минерала на микрозонде. В свое время Данн [24] при микроскопическом изучении руд месторождения Боудвин в Бирме по цвету в отраженном свете и различной устойчивости к воздействию  $\text{HNO}_3$  выделил две разновидности герсдорфита, описанные им как  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы. Два компонента зональных кристаллов герсдорфита были установлены и при изучении руд Добшины в Словакии [25]. Детальные исследования обнаруживают также химическую неоднородность зон с колебаниями в их составе содержаний Co, Fe, S, As и нередко Sb.

Разновидности  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм широко используются при характеристике состава и свойств герсдорфита, при этом прежде всего имеется в виду соотношение мышьяка и серы в минерале. К  $\alpha$ -форме при минераграфических исследованиях обычно относят разновидности «серого» цвета с пониженной отражательной способностью, относительно устойчивые

к травлению  $\text{HNO}_3$ . Для ее состава характерно близкое к единице отношение  $\text{As} : \text{S}$  и, как правило, пониженное содержание  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$ . Наоборот,  $\beta$ -форма имеет более светлую окраску — более высокое отражение, в сравнении с  $\alpha$ -формой она легче травится  $\text{HNO}_3$  и всегда характеризуется в составе значительным преобладанием мышьяка над серой, что нередко сочетается с повышенным содержанием примесей железа и кобальта<sup>1</sup>.

Изучение герсдорфита из района Бу-Аззер в Марокко [18] показало, что наблюдающееся в минерале чередование зон с различным отражением ( $R$  при  $\lambda = 580$  нм колебалось от 46 до 51%) еще не говорит о присутствии  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы (все зоны могут относиться только к  $\beta$ -форме), но действительно указывает прежде всего на колеблющиеся содержания мышьяка и серы в составе зон. По сравнению с кобальтином герсдорфит мягче (микротвердость герсдорфита, по данным [23], составляет 640—806 кгс/мм<sup>2</sup>), а отражение его сильно колеблется (от 45,4 до 54,8% [21, 22]).

Наряду с доминирующим количеством анализов кубических сульфоселенидов, попадающих на треугольной диаграмме (рис. 1) в поле нормального кобальтина и герсдорфита, в последнее время появились анализы вне указанных контуров. Промежуточное положение по составу между полем нормального кобальтина и герсдорфита занимают *никельсодержащий кобальтин* Ишкининского месторождения на Урале ( $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Fe} = 75 : 16 : 9$ ), а также *никелистый кобальтин* и *кобальтгерсдорфит-«джулукулит»* ( $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Fe} = 65 : 21 : 14, 76 : 22 : 2, 55 : 40 : 5$ ), установленные в ряде месторождений Алтая, Тувы и Хакасии [27, 28, 11]. Никелистый кобальтин по свойствам близок к обычному кобальтину,  $a_0 = 5,59$  Å. Для «джулукулита» в отличие от никелистого кобальтина характерно свойственное герсдорфиту зональное строение, обусловленное меняющимся содержанием  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ , а возможно, также  $\text{As}$  и  $\text{S}$ , хотя последние в составе зон и не определялись. Параметр  $a_0$  колеблется от 5,59 до 5,64 Å. В это же поле промежуточных составов ложатся анализы минералов ряда кобальтин — герсдорфит, обнаруженных в ассоциации с магнетитом, пентландитом и пиритом в хромитовых жилах месторождения Оутокумпу в Финляндии [29], часть анализов серии кобальтин — герсдорфит из комплекса ультраосновных пород Среднего Приднепровья [17], а также один из 13 анализов герсдорфита никелин-хромитового месторождения Ла Галлега в Испании. Еще один анализ герсдорфита ( $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Fe} = 22 : 23 : 55$ ) из месторождения Ла Галлега, выпадающий из контура обычных составов герсдорфита, выделяется необычно высоким содержанием  $\text{Fe}$  (17,8 вес.%) и пониженным содержанием  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  (7,3 и 7,9 вес.%), что связывается с высокотемпературными условиями (600—650° С) его кристаллизации [16].

Из поля обычного кобальтина выпадает также несколько анализов минерала, содержащих повышенное количество железа и отвечающих разновидности *феррокобальтина* Дэна (1854 г.), или шталькобальта Раммельсберга (1849 г.) [30]. Все они на треугольной диаграмме располагаются на стороне  $\text{Co}—\text{Fe}$  или в непосредственной близости от нее. Однако четыре из них, менее богатые железом, из-за отсутствия кристаллографической характеристики вряд ли могут считаться достоверными. Несколько более определенными, хотя и требующими уточнения, являются указания М. Ватанабе [31] на существование феррокобальтина в руднике Тиогахара в Японии, где он наблюдался в хорошо образованных кристаллах с гранями куба, октаэдра и пентагондодокаэдра и содержал 15,31 вес.%  $\text{Co}$  и 22,25%  $\text{Fe}$  ( $\text{Co} : \text{Fe} = 40 : 60$ ). Еще более высокие содержания железа (28,93 вес.%) установлены в феррокобаль-

<sup>1</sup> Рассматриваемые П. Рамдором [26]  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы герсдорфита, судя по свойствам, отвечают  $\beta$ - и  $\alpha$ -форме Данна [24] соответственно.

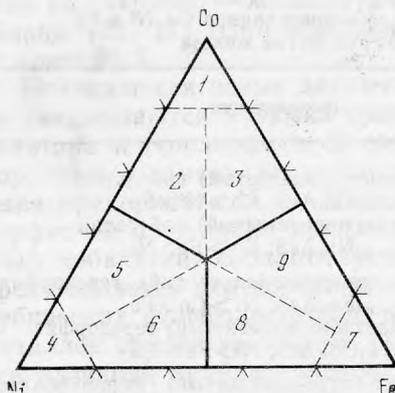


Рис. 2. Номенклатура и площади составов (ат. %) кубических сульфарсенидов Co, Ni и Fe

1 — кобальтин; 2 — кобальтин никелистый (железистоникелистый); 3 — кобальтин железистый (никелистожелезистый); 4 — герсдорфит; 5 — герсдорфит кобальтистый (железистокобальтистый); 6 — герсдорфит железистый (кобальтистожелезистый); 7 — феррокобальтин; 8 — феррокобальтин никелистый (кобальтистоникелистый); 9 — феррокобальтин кобальтистый (никелистокобальтистый)

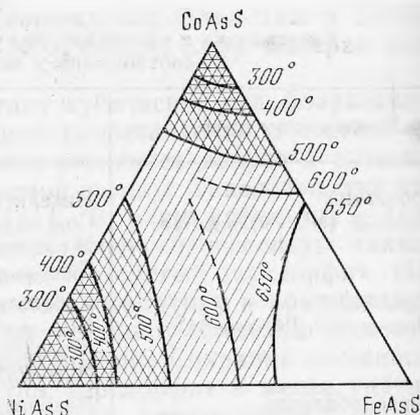


Рис. 3. Составы синтезированных кубических сульфарсенидов Co, Ni и Fe, по Д. Клемму [8]

Арсенопирит идеального состава моноклинный ( $P2_1/c$ ), с нарушенной стехиометрией, возможно, даже триклинный ( $P1$ ). Однако вследствие явлений миметизации при двойниковании микро- и макросимметрия повышаются до ромбической, так что в обоих случаях кристаллы имеют ромбический облик и структура близка к структуре марказита [46]. Глаукоdot — ромбический ( $Cmmm$ ), хотя есть указания на его моноклинную и даже триклинную симметрию, подобно арсенопириту [8].

Рентгенографическое изучение монокристаллов аллоклазита из Оравицы и других месторождений, проведенное П. Кингстоном и Р. Петруком [32, 47], подтвердило для него ромбическую сингонию, ранее предполагавшуюся на основании структурной близости с глаукоdotом, но не внесло ясности относительно пространственной группы. П. Кингстон показал, что в зависимости от состава аллоклазита, рентгенограммы индицируются в соответствии с тремя пространственными группами:  $P2_21_21$  — для состава  $(Co_{0,75}Fe_{0,25})As_{1,01}S_{1,00}$ ;  $P22_21$  — для состава  $(Co_{0,80}Fe_{0,20})As_{1,17}S_{0,96}$ ;  $Pnmm$  — для состава  $(Co_{0,85}Fe_{0,15})As_{1,19}S_{0,89}$ . Последняя пространственная группа была установлена А. П. Полушкиной и Г. А. Сидоренко [44] для аллоклазита состава  $(Co_{0,75}Ni_{0,25})_{1,00}As_{1,00}S_{1,02}$ . Наконец, недавно для аллоклазита из Оравицы была установлена моноклинная сингония с пространственной группой  $P2_1$  и показано большое структурное сходство аллоклазита с упорядоченным кобальтином, а также и с марказитом [48]. Очевидно, что вопрос о структуре аллоклазита требует дополнительного изучения. Вполне вероятно, что вариации структурных особенностей аллоклазита связаны не столько с соотношением Co, Fe и Ni в составе, сколько с соотношением As/S, которое, судя по анализам, колеблется, и несомненно, — со степенью упорядоченности мышьяка и серы в структуре минерала.

Около 125 опубликованных химических и микронзондовых анализов сульфарсенидов Co и Fe [8, 11—13, 38] фиксируют почти непрерывный ряд составов. На треугольной диаграмме (см. рис. 1) они располагаются в виде узкой полосы, примыкающей к стороне Fe—Co, которая вблизи кобальтовой вершины (свыше 70 ат. % Co) отклоняется к стороне Co—Ni, так что область существования богатых кобальтом составов приобретает площадной характер. Н. С. Рудашевским с соавторами [12] на основе 538 микронзондовых анализов сульфарсенидов кобальта и

железа выявлено существование непрерывного изоморфизма в ряду арсенопирит — аллоклазит. Границы отдельных минералов в этом ряду, основанные на соотношении железа и кобальта, трактуются различно [39, 40, 47, 11—13].

Наиболее целесообразными на сегодняшний день представляются границы минералов, предлагаемые Н. С. Рудашевским [12]: арсенопириту отвечают составы с соотношением Fe:Co в ат. % от 100:0 до 90:10 (34,30—30,81 вес. % Fe и 0,00—3,61 вес. % Co); данаит характеризуется отношением Fe:Co от 90:10 до 65:35 (30,81—22,15 вес. % Fe и 3,61—12,58 вес. % Co); глаукодит имеет отношение Fe:Co от 65—35 до 35:65 (22,15—11,86 вес. % Fe и 12,58—23,24 вес. % Co); в аллоклазите отношение Co:Fe составляет 65:35—100:0 (менее 11,86 вес. % Fe, 23,24—35,41 вес. % Co).

Сколько-нибудь значительные примеси никеля для арсенопирита, данаита и глаукодота не характерны. Исключение составляют два анализа глаукодота: из Скуттеруда (Co:Ni:Fe=44:8:48) с 2,80 вес. % Ni и Абаканского месторождения (Co:Ni:Fe=48:5:47) с 1,86 вес. % Ni, а также три анализа арсенопирита: два с содержанием 4,38 и 4,74 вес. % Ni при отсутствии кобальта (Ni:Fe соответственно 10,8:89,2 и 11,5:88,5), отвечающие разновидности никель-арсенопирит, установленной в прошлом столетии [13], и один (Co:Ni:Fe=2:8:90) с содержанием 2,85 вес. % Ni при наличии 0,71 вес. % Co из амфиболитов Кольского п-ва [49].

В отличие от этих минералов аллоклазит часто содержит никель, который нередко преобладает над железом (см. рис. 1). Значительные примеси никеля (максимально до 7—8,8 вес. %) обнаружены в аллоклазите из ряда месторождений Тувы [44, 11] и района Бу-Аззер в Марокко [38]. Вхождение повышенных количеств никеля сказывается на свойствах аллоклазита [50], в связи с чем, видимо, целесообразно выделять *никелистый разновидность аллоклазита* наряду с *железистым аллоклазитом и собственно аллоклазитом*, условные границы между которыми следует провести по содержанию изоморфных примесей железа и никеля. Количество этих примесей в собственно аллоклазите не должно превышать 10 ат. %:  $Co_{100-90}(Fe, Ni)_{0-10}AsS$  по аналогии с количеством изоморфных примесей в арсенопирите. В никелистом и железистом аллоклазите общее содержание железа и никеля больше 10 ат. % (максимально до 35 ат. % в соответствии с установленными выше границами между аллоклазитом и глаукодотом). При этом в никелистом аллоклазите никель преобладает над железом или железо отсутствует:  $Co_{90-65}(Ni, Fe)_{10-35}AsS$ ,  $Co > Ni > Fe$ , а в железистом аллоклазите, наоборот, железо преобладает над никелем или никель отсутствует:  $Co_{95-65}(Fe, Ni)_{10-35}AsS$ ,  $Co > Fe > Ni$ .

Границей между никелистым и железистым аллоклазитом служит биссектриса кобальтового угла треугольника. Следует отметить, что половина всех анализов аллоклазита (собственно аллоклазит и железистый аллоклазит) располагается в поле «нормального» (наиболее распространенного) кобальтина (см. рис. 1). Именно для этой области кобальтина ранее отмечалось явление оптической анизотропии, свидетельствующее о возможном диморфизме соединения  $CoAsS$  [13]. В последнее время тесная взаимосвязь структурных модификаций кобальтина и аллоклазита установлена на Дашкесанском месторождении [40] и в рудопоявлении Лотаре [51]. По экспериментальным исследованиям системы  $CoAs_2—CoS_2$ , проведенным К. Морель и П. Пико [51], аллоклазит представляет собой устойчивую фазу системы. Структурная перегруппировка аллоклазита в кобальтин происходит в узком интервале увеличения серы от  $CoAs_{1,4}S_{0,9}$  до  $CoAsS$ .

Для всех представителей ряда арсенопирит — аллоклазит характерны выделения или в форме удлиненных призматических и ромбо-

видных кристаллов, нередко дающих звездчатые сростки, или в форме сплошных зернистых скоплений. В отраженном свете часто наблюдается зональное строение кристаллов, выявляемое также травлением азотной кислотой, аммиаком или щелочным раствором перманганата калия и обусловленное чередованием зон, различных по содержанию кобальта. Обычно границы зон арсенопирита и кобальтосодержащего арсенопирита расплывчатые, нерезкие. Контакты же зон арсенопирита с зонами, сложенными данаитом, глаукодом или аллоклазитом, всегда резкие.

В зональных образованиях внешние зоны, как правило, богаче кобальтом. Наблюдающиеся иногда в аллоклазите двойники делают его похожим на марказит. Внутри ряда отражательная способность минералов изменяется незначительно (при  $\lambda=580$  нм  $R=53-50\%$ ), несколько убывая от арсенопирита к аллоклазиту [12]. При этом у глаукодота и особенно у аллоклазита отчетливо проявляется розоватый оттенок. Более заметно изменяется микротвердость, убывая от арсенопирита к аллоклазиту: при нагрузке в 30 г от 1088 до 840 кг/мм<sup>2</sup> [13], при нагрузке в 100 г от 1035 до 600—700 кг/мм<sup>2</sup> [23, 38, 50]. Аллоклазит и кобальтин, близкие по составу, отчетливо различаются по спектрам отражения и микротвердости.

Приведенные данные позволяют наметить пока единственно возможную номенклатуру сульфоарсенидов Co, Ni и Fe. Она более сложна для кубического ряда при резко ограниченном распространении соединений существенно железистого состава с условным конечным членом — феррокобальтином. Напротив, соединения ромбического ряда включают в основном минералы железокобальтового состава с общим для обоих рядов полем кобальтина-аллоклазита. Как показывают результаты имеющихся исследований, различное положение атомов (в том числе и изоморфных примесей) в структуре для изоморфных серий рассмотренных минеральных видов требует, по существу, не установления точной принадлежности минерального вида к определенным пространственным группам, которые могут меняться, а лишь характера отклонений от идеальной матричной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г. Б., Цинобер Л. И. Рентгеноструктурное исследование кобальтина, герсдорфита и ульманита.— Тр. ин-та кристаллогр. АН СССР, т. 9, 1954.
2. Onorato E. Röntgenographische Untersuchungen über den Kobaltglanz.— Neues Jahrb. Miner. Abh. 1957, Bd. 91.
3. Giese R. F., Kerr P. F. The crystal structures of ordered and disordered cobaltite.— Amer. Miner., 1965, v. 50, N 7—8.
4. Bayliss P., Stephenson N. C. The crystal structure of gersdorffite (I).— Miner. Mag., 1967, v. 36, N 277.
5. Bayliss P., Stephenson N. C. The crystal structure of gersdorffite (III), a distorted and disordered pyrite structure.— Miner. Mag., 1968, v. 36, N 283.
6. Bayliss P. The crystal structure of disordered gersdorffite (II).— Amer. Miner., 1968, v. 53, N 1—2.
7. Bayliss P. X-ray data, optical anisotropy and thermal stability of cobaltite, gersdorffite and ullmannite.— Miner. Mag., 1969, v. 37, N 285.
8. Klemm D. D. Synthesen und Alalysen in den Dreiecksdiagrammen FeAsS—CoAsS—NiAsS und FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub>.— Neues Jahrb. Miner. Abh., 1965, Bd. 103, Hf. 3.
9. Махмудов А. И. Минералогия и условия формирования кобальтовых руд Южно-Дашкесанского месторождения.— Баку, 1968.
10. Некрасов И. Я. О соотношении золотого и оловянного оруденения (на примере Северо-Востока СССР).— Геолог. рудн. месторожд., 1973, т. 15, № 3.
11. Шишкин Н. Н. Кобальт в рудах месторождений СССР. М.: Недра, 1973.
12. Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф., Спиридонов Г. В., Хинейко А. Л. Минералы ряда FeAsS—CoAsS (на примере Абаканского железорудного месторождения).— В кн.: Минералы и парагенезисы минералов эндогенного месторождения. Л.: Наука, 1975.
13. Крутов Г. А. Месторождения кобальта. М.: Госгеолтехиздат, 1959.
14. Bayliss P. Isomorphous substitution in synthetic cobaltite and ullmannite.— Amer. Mineral., 1969, v. 54, N 3—4.

15. *Rosner B.* Mikrosondenuntersuchungen an natürlichen Gersdorffiten.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1970, Hf. 11.
16. *Oen I. S., Burke E. A. J., Kieft C., Westerhof A. B.* Ni-arseniden, Ni-rich loellingite and (Fe, Co)-rich gersdorffite in Cr—Ni-ores from Malaga Province, Spain.— Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1971, Bd. 115, Hf. 2.
17. *Шаркин О. П., Самойлович Л. Г., Куделя В. К., Стульчиков В. А.* Исследование химического состава и некоторых свойств сульфоарсенидов кобальта и никеля.— В кн.: Конституция и свойства минералов. 1972. Вып. 6.
18. *Виноградова Р. А., Еремиң Н. И., Крутов Г. А.* Герсдорфит из месторождений района Бу-Аззер (Марокко).— Вест. МГУ. Сер. геол., 1974, № 5.
19. *Yund R. A.* The system Ni-As-S: phase relations and mineralogical significance.— Amer. J. Sci., 1962, v. 260, N 10.
20. *Виноградова Р. А., Рудашевский Н. С., Будько И. А., Бочек Л. И., Падепра К., Кашпар П.* Крутовит — новый кубический диарсенид никеля.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976. Вып. 1.
21. *Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н., Агроскин Л. С., Бочек Л. И.* и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М.: Недра, 1973.
22. *Вальсов Л. Н.* Спектры отражения минералов. М., 1973.
23. *Лебедева С. И.* Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977.
24. *Dunn J. A.* A mikroskopical study of the Bawdwin ores, Burma.— Geol. Surv. India Rec., 1937, v. 72.
25. *Goll J. J.* Chalkographische Studien über der Nickelerze von Dobina.— Neues Jahrb. f. Miner., 1938.
26. *Рамдор П.* Рудные минералы и их срращения. ИЛ, 1962.
27. *Шишкин Н. Н.* О никелистой разновидности кобальтина.— ДАН СССР, 1957, т. 114, № 2.
28. *Шишкин Н. Н.* Джулукулит — новый кобальтовый минерал.— ДАН СССР, 1958, т. 121, № 4.
29. *Klemm D., Wieser Th.* Hochtemperierte Glanzcobalt — Gersdorffit — Mischkristalle Outokumpu (Finnland).— Neues Jahrb. Miner., Monatsh., 1965, N 8.
30. Минералы. Справочник, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
31. *Watanabe M.* Ferro-Cobaltite and Gersdorffite from Tiogahara Mine, Iwate.— Jap. Ass. Min., 1943, N 29.
32. *Кочуров Л. П., Шильников Д. Л.* О кобальтоносности Абаканского железорудного месторождения.— В кн.: Материалы технической информации ин-та Гипроникель, № 2 Л., 1956.
33. *Murdoch J.* Microscopical determination of the Opaque Minerals. N. Y., 1916.
34. *Krenner J. S.* Mineralogische Mitteilungen aus Ungarn. 10. Glauco-dot von Oraviczbanya.— Cbl. f. Miner., Abt. A, 1929, N 1.
35. *Berry L. G., Thompson R. M.* X-ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas.— Geol. Soc. Amer., mem. 85, N. Y., 1962.
36. *Sampson E., Hrskovich M. E.* Cobalt — arsenic minerals associated with aplites, at Cobalt, Ontario.— Econ. geol., 1957, v. 52, N 1.
37. *Johan Z., Leblanc M., Picot P.* Présence d'alloclasite dans les minerais cobalto — nikéli — fères du district de Bou-Azzer (Anti — Atlas, Maroc).— Notes et mem. Serv. geol. Maroc., 1972, v. 32, N 241.
38. *Крутов Г. А., Виноградова Р. А., Рудашевский Н. С.* Аллоклазит в рудах никель-кобальтовых месторождений района Бу-Аззер (Центральный Анти-Атлас, Марокко).— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 12.
39. *Kingston P. W.* On alloclasite, a Co-Fe-sulpharsenide.— Canad. Miner., 1971, v. 10, pt 5.
40. *Боришанская С. С., Крутов Г. А., Махмудов А. И.* Аллоклазит из Южно-Дашкесанского железорудного месторождения (АзССР).— ДАН, 1965, т. 161, № 5.
41. *Махмудов А. И.* Минералы кобальта в рудах Северо-Западного железорудного участка Дашкесанского месторождения (АзССР).— Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-географ. наук, 1973, № 3.
42. *Шишкин Н. Н.* О высококобальтистой разновидности глаукодота.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962. Вып. 1.
43. *Шишкин Н. Н.* Не ромбическая разновидность кобальтина, а высококобальтистый глаукоdot (по поводу статьи А. Полушкиной и Г. Сидоренко «Структурная разновидность кобальтина»).— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, вып. 4.
44. *Полушкина А. П., Сидоренко Г. А.* Структурная разновидность кобальтина.— ДАН СССР, 1963, т. 153, № 6.
45. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966.
46. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1970.
47. *Petruk W., Harris D. C., Stewart J. M.* Characteristics of the arsenides, sulpharsenides and antimonides.— Can. Mineral., 1971, v. 11, N 1.
48. *Scott J. D., Nowacki W.* The crystal structure of alloclasite, CoAsS, and alloclasite — cobaltite transformation.— Can. Mineral., 1976, v. 14, N 4.
49. *Гавриленко Б. В., Гарифулин Л. Л.* Арсенипирит из амфиболитов хребта Оленьего (Кольский п-ов).— В кн.: Материалы по минералогии Кольского п-ова, № 9. Л.: Наука, 1972.
50. *Виноградова Р. А., Крутов Г. А., Рудашевский Н. С.* О разновидности никелевого аллоклазита.— ДАН СССР, 1975, т. 222, № 5.
51. *Maurel C., Picot P.* Stabilité de l'alloclasite et de la cobaltite dans les systèmes Co-As-S et Co-Ni-As-S.— Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1974 (1975), v. 97, N 2—5.