

А. А. ГОДОВИКОВ

ДИАГНОСТИКА АРСЕНИДОВ КОБАЛЬТА,
НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Общее количество встречающихся в литературе наименований арсенидов кобальта, никеля и железа довольно велико. Однако оно несколько уменьшается при конкретизации ряда терминов, используемых различными авторами. Так, в группе скуттерудита целесообразно рассматривать всего три минерала — скуттерудит, шмальтин и хлоантит. Скуттерудитом в дальнейшем мы будем называть кобальтовый незональный арсенид, в котором количество никеля и железа, изоморфно замещающих кобальт, не выше 30% от суммы атомов всех трех металлов, а хлоантитом — незональный никелевый арсенид, в котором количество кобальта не превышает 20% от суммы атомов железа, кобальта и никеля. Минералы промежуточного между скуттерудитом и хлоантитом состава, представляющие собой их зонально-изоморфную смесь, будут называться шмальтином (Годовиков, 1959а).

Арсеноферрит, рассматриваемый иногда в этой группе и впервые описанный Баумхауэром (Baumhauer, 1913), практически последующими исследованиями не подтвержден (Buerger, 1936, Foshag a. Short, 1930; Holmes, 1947). Химический анализ его, приводимый в работе Баумхауэра, мало надежен, так как он выполнен на очень маленькой навеске, содержащей большое количество примесей.

В настоящей работе не рассматривается и так называемый чатамит, так как согласно Холмсу (Holmes, 1947), это название было отнесено к образцам, представляющим собой смесь ряда арсенидов, среди которых основную роль играют анизотропные диарсениды кобальта, никеля и железа. Что касается терминов «никель-скуттерудит» и «железистый скуттерудит», предложенных Холмсом, то первый из них объединяет два разных минерала — шмальтин и хлоантит — и поэтому должен быть отброшен, а второй относится к соединениям, пока не найденным в природе.

Исключен из рассмотрения и весьма сомнительный моддерит, существование которого маловероятно, особенно если судить по экспериментальным данным, полученным Вигуро (Vigouroux 1907—1909а и б; 1908), Дюселье (Ducelliez, 1907—1908, 1908), Бейтеллем и Лоренцем (Beutell, 1916; Beutell u. Lorenz, 1916), Холмсом (Holmes, 1947).

Кроме скуттерудита, шмальтина и хлоантита, в дальнейшем рассматриваются также сафлорит, лёллинит, раммельсбергит, парараммельсбергит, никелин и маухерит.

Диагностика указанных минералов подчас довольно трудна (Волынский, 1949; Гудима, Крутов, 1948), что и вызывает необходимость подробно рассмотреть диагностические свойства каждого из них.

Наиболее распространенными из перечисленных выше арсенидов являются шмальтин, лёллинит, никелин и саффорит. Реже и в меньших количествах встречаются скуттерудит и раммельсбергит. Очень редки парараммельсбергит, хлоантит (чистый, незональный) и маухерит, хотя иногда они дают довольно крупные выделения.

Большая часть арсенидов кобальта, никеля и железа редко образует крупные мономинеральные выделения, в виде сложных сростков или мелкозернистых мономинеральных агрегатов, в которых ряд характерных диагностических признаков может быть не обнаружен. Из-за этого, а также из-за непостоянства химического состава и свойств отдельных минералов, надежные результаты при диагностике могут быть получены часто лишь после определения целого ряда их физических и химических свойств.

Макроскопические особенности выделений арсенидов кобальта, никеля и железа

Макроскопические особенности арсенидов имеют большое значение для диагностики крупных мономинеральных скоплений, а при подкреплении их данными, полученными при помощи других методов, — и при диагностике мелкозернистых сростков.

Текстурные особенности агрегатов. Характерной особенностью агрегатов рассматриваемых арсенидов является сравнительно частое присутствие колломорфных текстур. Агрегаты при этом имеют обычно округлую форму и радиально-лучистое или зонально-концентрическое строение. Колломорфные выделения арсенидов известны для большинства наиболее крупных их месторождений, а также для ряда месторождений, в которых арсениды кобальта, никеля и железа играют подчиненную роль¹. Пример подобного агрегата показан на рис. 1.

Наряду с этим для многих месторождений известны в большом количестве выделения массивной, брекчиевой, кокардовой и вкрапленной текстуры. Реже встречаются дендритные образования.

В агрегатах колломорфной текстуры могут встречаться практически все арсениды. Однако для шмальтина и скуттерудита более характерна массивная, крупнокристаллическая текстура, для лёллинита — массивная, мелкозернистая. В виде дендритных образований известны шмальтин, раммельсбергит и никелин (обычно вместе с раммельсбергитом).

Структуры агрегатов. Саффорит и агрегаты с преобладанием саффорита имеют обычно ярко выраженную радиально-лучистую структуру. Лёллинит, раммельсбергит и парараммельсбергит отличаются плотной, иногда чрезвычайно мелкозернистой структурой и лишь значительно реже образуют радиально-лучистые или спутанно-игольчатые агрегаты. Скуттерудит, шмальтин и хлоантит, как правило, имеют плотную среднезернистую структуру. Для никелина характерна плотная мелкозернистая и, реже, лучистая структура, а для маухерита она на первый взгляд кажется плотной мелкозернистой, но при более внимательном рассмотрении оказывается иногда лучистой и тонкоигольчатой, причем отдельные иголки имеют неправильную ориентировку.

¹ См., например, работы Г. П. Барсанова и Ю. Ф. Погони (1947), Н. Н. Шипкина и В. А. Михайловой (1956), Л. К. Яхонтовой и П. А. Раудониса (1957), Bastin (1917, 1951), Guild (1917), Keil (1933), Kield a. M. H. Haycock (1935), Krieger (1935 а и б), Ramdohr (1955), Spence (1932), Walker (1925), Walker a. Parsons (1921, 1924), Zuckert (1926).

Внешняя форма зерен. Раммельсбергит, парараммельсбергит, отчасти саффорит и лёллинит, входя в состав колломорфных выделений, обычно не образуют хорошо выраженных кристаллов, хотя саффорит и лёллинит иногда дают чрезвычайно мелкие кристаллики, напоминающие по облику кристаллы арсенопирита.

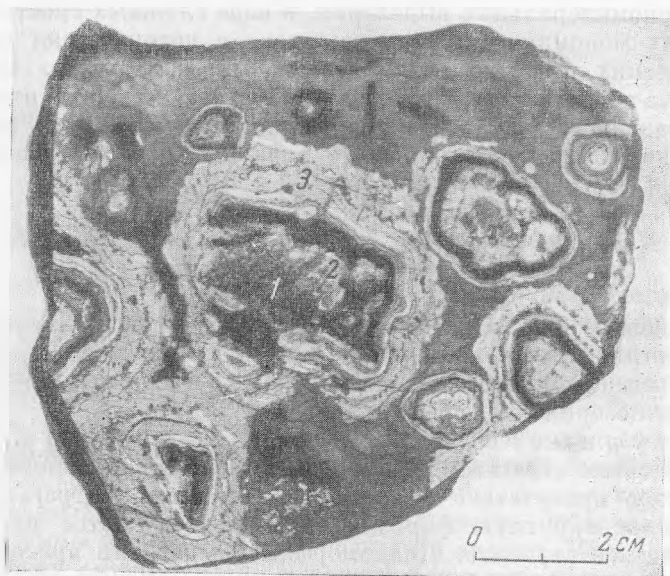


Рис. 1. Колломорфные агрегаты арсенидов в доломит-кальцитовом жильном материале

Внутри округлых арсенидных выделений никелин (1) и раммельсбергит (2). Черные зоны — сажистая смесь аннабергита, арсенолита и дезинтегрированных арсенидов. Белые наружные зоны (3) — шмальтин

Напротив, для скуттерудита, шмальтина и хлоантита выделение в виде отдельных кристаллов и кристаллическая огранка корок весьма характерны. При этом для скуттерудита наиболее характерными являются грани октаэдра (111), для шмальтина и хлоантита — комбинации октаэдра (111) с кубом (100) и в некоторых случаях — с ромбододекаэдром (110).

Кристаллы скуттерудита (например, из месторождения Скуттеруд, Норвегия) обладают очень гладкими ровными гранями с плоской поверхностью, грани же кристаллов шмальтина имеют обычно неровную выпуклую поверхность со ступенчатой структурой, напоминающей рыбу чешую.

Сравнительно редко встречаются уплощенные призматические кристаллики никелина с преобладающим развитием граней (1011).

Для поверхности агрегатов саффорита в ряде случаев характерна своеобразная ребристость и бугорчатость за счет выступающих верхушек мелких кристалликов, имеющих грубопараллельную или лучистую ориентировку.

Большое значение для макроскопической диагностики имеет то, что раммельсбергит (с никелином), а иногда шмальтин и хлоантит, образуют характерные скопления дендритных кристаллов, причем дендритное строение легко выявляется на свежем изломе, а в некоторых случаях и при окислении.

Дендритные скопления состоят или только из арсенидов, или внутри их иногда встречаются в виде основы дендриты самородных висмута и серебра.

Внутри дендритов раммельсбергита часто наблюдаются небольшие стерженьки никелина, имеющего также дендритный характер.

Х а р а к т е р и з л о м а. Благодаря особенностям строения, агрегаты сафлорита и с преобладанием последнего имеют лучистый, игольчатый и местами даже занозистый излом. Лёллингит, раммельсбергит, никелин и маухерит обладают более ровным мелкозернистым изломом. Скуттерудит, шмальтин и хлоантит имеют неровный излом с грубой поверхностью.

Ц в е т. В ряде случаев цвет оказывает большую помощь при диагностике арсенидов кобальта, никеля и железа¹. Наибольшую роль цвет играет при определении никелина и маухерита, а в некоторых случаях — раммельсбергита, парараммельсбергита и лёллингита. Так, для никелина характерен медно-желтый цвет (более красный, чем у халькопирита и более желтый, чем у брейтгауптита; у последнего цвет обычно розовый с малиновым оттенком). Для маухерита характерен платиново-серый цвет с отчетливо красноватым оттенком. На контакте с никелином, с которым он часто ассоциируется, маухерит кажется значительно более серым, а никелин в этом случае — более желтым или, вернее, коричневым. В самостоятельных скоплениях маухерит более светлый, но имеет совсем иной оттенок, чем никелин. Однако его измененная поверхность имеет цвет, почти такой же, как и у никелина.

Скуттерудит, шмальтин, хлоантит, сафлорит, а в некоторых случаях раммельсбергит, парараммельсбергит и лёллингит имеют ярк и й оловянно-белый ц в е т, хотя лёллингит и раммельсбергит обычно стальносереые. Раммельсбергит и парараммельсбергит часто кажутся слегка розоватыми из-за мелких включений никелина.

Т в е р д о с т ь. Для отличия рассматриваемых арсенидов от других минералов иногда удобно воспользоваться их высокой твердостью. Большая часть арсенидов имеет твердость 5—5,5, твердость некоторых из них достигает 6. Однако твердость у одного и того же арсенида часто бывает непостоянна, поэтому использовать этот признак для диагностических целей надо весьма осторожно.

В т о р и ч н ы е п р о д у к т ы. Определение вторичных минералов, характеризующихся часто очень яркой и своеобразной окраской, имеет для диагностики арсенидов большое значение. К сожалению, многие из гипергенных продуктов, образующихся по рассматриваемым арсенидам, дают тонкие смеси друг с другом и с дезинтегрированными арсенидами и до настоящего времени изучены недостаточно. Однако это не мешает использовать их для диагностики первичных минералов. Так, по шмальтину и хлоантиту развиваются вторичные грязно-желтые минералы, объединяемые общим термином «желтый землистый кобальт», среди которых Л. К. Яхонтовой (1956) был установлен новый арсенат, названный ею смольяниновитом.

В некоторых случаях по богатым никелем разностям шмальтина и хлоантиту возникает черный сажистый агрегат, содержащий аннабергит, дезинтегрированный арсенид и гидрокислы кобальта, никеля и железа (Яхонтова, Островская, Букина, 1956). Кроме того, по скуттерудиту и шмальтину обычно развиваются эритрин, розелит и иногда гетерогенит.

¹ Цвет арсенидов следует наблюдать только на свежем изломе, так как все они легко окисляются, что ведет к изменению цвета.

Эритрин, а также эритрин в смеси с арсенолитом и аннабергитом могут образовывать порошковатые налеты (выцветы) на первых этапах процесса окисления.

Таким образом, вторичные продукты, развивающиеся по шмальтину и хлоантиту, имеют обычно грязно-желтый цвет за счет «желтого землистого кобальта», с преобладанием местами розовых тонов за счет эритрина

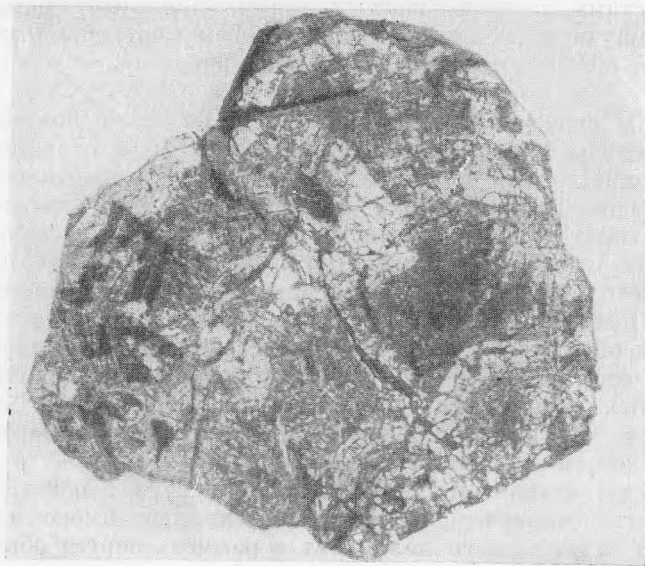


Рис. 2. Зональность шмальтина, выявленная при его окислении
Светлое — уцелевшие зоны шмальтина, серое — смесь гипергенных минералов.
Нат. вел.

и розелита и черных — за счет гетерогенита и сажистых вторичных смесей. В некоторых случаях (при окислении богатого никелем шмальтина и хлоантита) возникают зеленоватые и беловатые продукты, обладающие такой окраской за счет аннабергита и арсенолита.

При окислении шмальтина часто выявляется его зональное строение (Годовиков, Кудрякова, 1958; Шишкин и Михайлова, 1956), проявляющееся или в структурной ориентировке реликтов неокисленного арсенида (рис. 2), или в структурных особенностях вторичных продуктов. Например, агрегаты «желтого землистого кобальта», псевдоморфно замещающего шмальтин, обычно зональны и имеют различную ориентировку зерен в разных зонах.

Для саффорита из вторичных минералов наиболее характерным является «бурый землистый кобальт», который представляет собой смесь различных гипергенных минералов. Эта смесь характеризуется темно-коричневым, до черного, цветом, раковистым изломом, восковым до жирного блеском, в краях часто просвечивает характерным красновато-коричневым цветом. Более поздним продуктом окисления является эритрин. Таким образом, вторичные продукты по саффориту имеют темно-коричневый и ярко-малиновый цвета. В некоторых случаях образуется черный гетерогенит.

Для лёллингита характерны густо-красный с коричневым оттенком арсениосидерит, скородит и феррисимплезит.

При окислении раммельсбергита на первых этапах появляются сажи-стые продукты, состоящие из дезинтегрированного арсенида, аннабергита и арсенолита. Они особенно характерны в том случае, когда выделения раммельсбергита отделены от вмещающих карбонатов коркой других арсенидов (Яхонтова, Раудонис, 1957). Сажистые продукты, по-видимому, близкого состава могут развиваться также по никелину, парараммельсбергиту и, возможно, маухериту. По перечисленным арсенидам развиваются аннабергит и арсенолит. Их смеси имеют белую, грязно-зеленую и реже яблочно-зеленую окраску.

На свежем изломе во влажной атмосфере (на месторождениях в сырых выработках и в отвалах после дождя) кобальтовые арсениды, особенно богатый кобальтом шмальтин, быстро покрываются порошковатыми выцветами эритрина в смеси с арсенолитом. Все никелевые арсениды в тех же условиях покрываются выцветами аннабергита в смеси с арсенолитом.

Важно подчеркнуть, что благодаря обилию в окисленных частях жил рассматриваемых арсенидов арсенолита и непостоянству окраски минералов ряда эритрин — аннабергит, которая также иногда может быть белой (Крутов, 1959; Яхонтова и Грудев, 1957; Walker a. Parsons, 1924), окисленные продукты могут иметь светло-розовую, светло-зеленую, а иногда даже белую окраску.

Характер вторичных минералов позволяет иногда легко определять макроскопически даже арсениды, образующие сложные зонально-концентрические агрегаты колломорфной текстуры, не говоря о крупных мономинеральных обособлениях, в которых определение вторичных минералов вместе с описанными ранее признаками решает вопрос диагностики арсенидов почти однозначно.

Некоторые признаки сульфарсенидов, отличающие их от арсенидов. При макроскопическом изучении следует иметь в виду, что кобальтин имеет не чисто белый цвет, как минералы группы скуттерудита, с которыми он наиболее сходен, а слегка розоватый. Этот признак при достаточно внимательном наблюдении позволяет легко определить кобальтин, особенно в том случае, если он находится в непосредственном контакте с белыми арсенидами. Кроме того, «желтый землистый кобальт» по кобальтину образуется в незначительном количестве. Для кобальтина основным продуктом окисления является эритрин, реже образуется гетерогенит.

Что касается глаукодота и арсенопирита, то от сходных с ними лёллингита, раммельсбергита, парараммельсбергита и саффорита они отличаются обычно более ярко выраженной кристаллической формой, ярким оловянно-белым цветом (от лёллингита и раммельсбергита) и удлиненной формой кристалликов (от раммельсбергита, парараммельсбергита и частично лёллингита).

Из вторичных продуктов для глаукодота характерен эритрин, тогда как «бурый землистый кобальт» по нему не развивается (этим он отличается от саффорита), для арсенопирита — скородит, гидроокислы железа и изредка эритрин (для данайта). Кроме того, глаукодот и арсенопирит практически не образуют самостоятельных колломорфных и зонально-концентрических агрегатов, хотя это и не исключает возможности участия их зерен в построении сложных арсенидных выделений. В случае необходимости дополнительная диагностика этих минералов может быть произведена минераграфическим методом.

Наиболее характерные свойства арсенидов кобальта, никеля и железа, обнаруживаемые макроскопически, приведены в табл. 1.

Физические свойства арсенидов кобальта, никеля и железа

Минерал	Текстура агрегатов	Структура агрегатов	Форма кристаллов и их особенности	Излом	Цвет	Твердость	Вторичные продукты
Скуттерудит	Плотная, массивная. Агрегаты с поверхности обычно огранены	Средне- и крупнозернистая	Октаэдры с ровными гладкими гранями	Неровный	Оловянно-белый	6	Эритрин, гетерогенит
Шмальтерит	То же, редко дендритная	То же	Кубо-октаэдры, часто с преобладанием куба. Редко (110). Поверхность граней изогнутая, ступенчатая	Неровный. Иногда видна зональность (в частично окисленных агрегатах)	То же	5—5,5	Смоляниновит, «желтый землистый кобальт», эритрин и аннабергит с арсенопиритом, розелит, гетерогенит. Вторичные продукты иногда имеют зональное строение
Хлоантит	То же	» »	То же	Неровный	» »	5—5,5	Сажистые смеси аннабергита, арсенолита и дезинтегрированного арсенида, аннабергит, арсенолит, кабрерит
Саффлорит	Коллоидно-морфная	Зонально-концентрическая, лучистая	Отдельные кристаллы не характерны	Заозистый	» »	4,5—5,5	«Бурый землистый кобальт», эритрин, розелит, арсенолит, гетерогенит

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Минерал	Текстура агрегатов	Структура агрегатов	Форма кристаллов и их особенности	Излом	Цвет	Твердость	Вторичные продукты
Лёллин-гит	Массивная, иногда колломорфная	Мелкозернистая или радиально-лучистая	То же	Ровный или занозистый	Стально-серый, реже оловянно-белый	5--5,5	Скородит, арсенолит, арсеносидерит, феррисимплезит, лимонит
Раммельсбергит	Массивная, реже дендритная	Мелкозернистая	» »	То же	Стально-серый или оловянно-белый с розоватым оттенком	4,5—5,5	Аннабергит, кабнерит, арсенолит, сажистые смеси аннабергита, арсенолита и дезинтегрированного арсенида
Парараммельсбергит	Массивная, колломорфная	»	» »	Ровный	Оловянно-белый	5—5,5	Аннабергит, арсенолит, сажистые смеси
Никелин	Колломорфная, массивная	Радиально-лучистая, мелкозернистая, реже дендритная	Уплощенные призматические кристаллы с преобладанием граней (10 $\bar{1}$ 1)	Ровный или занозистый	Медно-желтый	5—5,5	То же
Маухерит	Массивная, колломорфная	Мелкозернистая, лучистая	Отдельные кристаллы не характерны	Ровный, слегка занозистый	Платиновосерый с розоватым оттенком	5—5,5	Аннабергит

*Исследование арсенидов кобальта, никеля и железа
в отраженном свете*

Изучение недополированных образцов. Хорошие препараты для исследования арсенидов можно получить путем доведения приплифовки образцов до 240-го минутника. Изучать подобные препараты следует макроскопически и при помощи бинокулярной лупы,

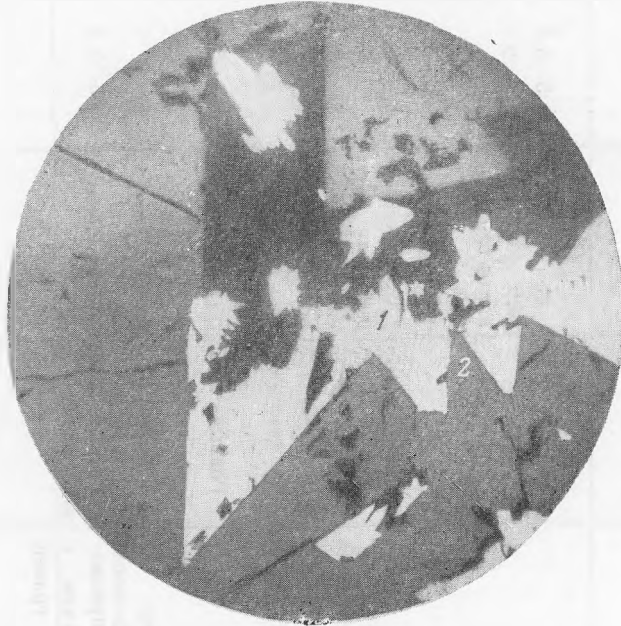


Рис. 3. Характерные сростки и звездочки сафлорита (1), нарастающие на доломит (2)

Черное — кальцит. Без анализатора. $\times 27$

используя косое освещение. В этом случае очень легко выявляется радиально-лучистая структура сафлорита. Кроме того, видно своеобразное зернистое строение скуттерудита, шмальтина и хлоантита.

Перечисленные минералы имеют значительно более светлый цвет, чем лёллингит, а в некоторых случаях и раммельсбергит, что позволяет выявить особенности взаимоотношений одних минералов с другими. Иногда при тщательном исследовании удается обнаружить типичное зональное строение шмальтина, причем одни зоны выглядят в этом случае несколько темнее других.

Недополированные шлифы парараммельсбергита имеют характерную поверхность с разбросанными по ней блестящими пластиночками. При внимательном изучении удается разглядеть пластинчатый характер отдельных зерен. На недополированной поверхности образца маухерита из Ейслебена была хорошо видна его спутанно-игольчатая структура.

Форма зерен и структура агрегатов. Зерна и обособления скуттерудита, шмальтина и хлоантита имеют обычно с периферии хорошую огранку, типичную для кристаллов кубической сингонии. Для них характерна также гладкая, без выбоин, отполированная поверхность. Структура выделений этих минералов обычно массивная аллотрио-

морфнозернистая. Для шмальтина характерно частое присутствие трещин, превращающих его скопления в микробрекчиевые агрегаты. Причиной этого могут служить явления сиперезиса (дегидратации) первоначально коллоидального материала или тектонические подвижки. В последнем случае трещины, разделяющие отдельные зерна минералов,

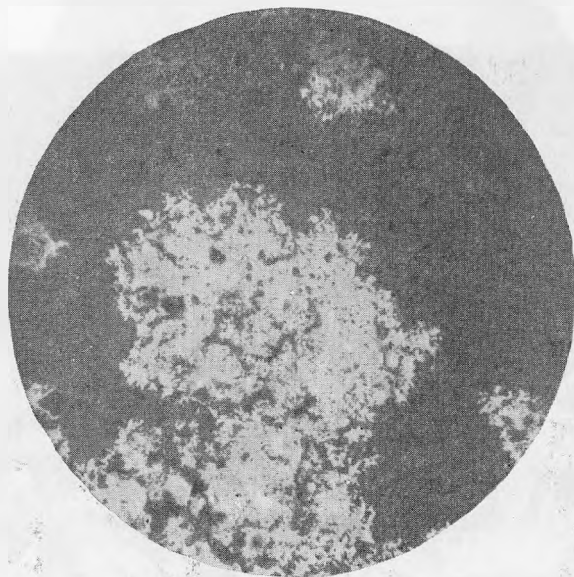


Рис. 4. Характерный агрегат мелких кристалликов лёллингита (белое) в кварце (черное). Без анализатора. $\times 77$

имеют типичные признаки трещин усыхания; кроме того, не наблюдается поворота зерен относительно друг друга.

Для саффорита характерны удлиненные зерна, образующие очень часто скопления радиально-лучистой, реже спутанно-игольчатой структуры. Отполированная поверхность саффоритовых скоплений обычно неровная. На ней имеется много мелких выбоин, приуроченных, как правило, к границам зерен. Очень часто саффорит образует типичные шести-лучевые звездчатые сростки (рис. 3).

Лёллингит морфологически очень похож на саффорит, хотя лучистость в его агрегатах обычно не наблюдается. Для него более характерно спутанно-игольчатое строение, при котором между срастающимися вытянутыми кристалликами сохраняется много свободного пространства (рис. 4). Полированная поверхность таких кристалликов обычно очень гладкая, без следов каких-либо выбоин. Иногда лёллингит также образует звездчатые сростки. В некоторых случаях лёллингит дает очень тонкие срастания с саффоритом, вплоть до образования зональных кристаллов, диагностика отдельных минералов в которых исключительно трудна, а в ряде случаев, при имеющихся средствах, даже невозможна. Реже он образует отдельные зерна, имеющие типичную копьевидную форму (рис. 5).

Для лёллингита и саффорита характерно в ряде случаев своеобразное волнистое угасание зерен. Кроме того, обычно видно, что крупные

выделения этих минералов состоят из более мелких, имеющих грубо параллельную ориентировку.

Раммельсбергит и парараммельсбергит обычно не имеют хорошей огранки с поверхности. Их выделения чаще представлены плотными массами аллотриоморфнозернистой структуры. Отдельные зерна плотно соприкасаются друг с другом, благодаря чему при полировке образуется глад-

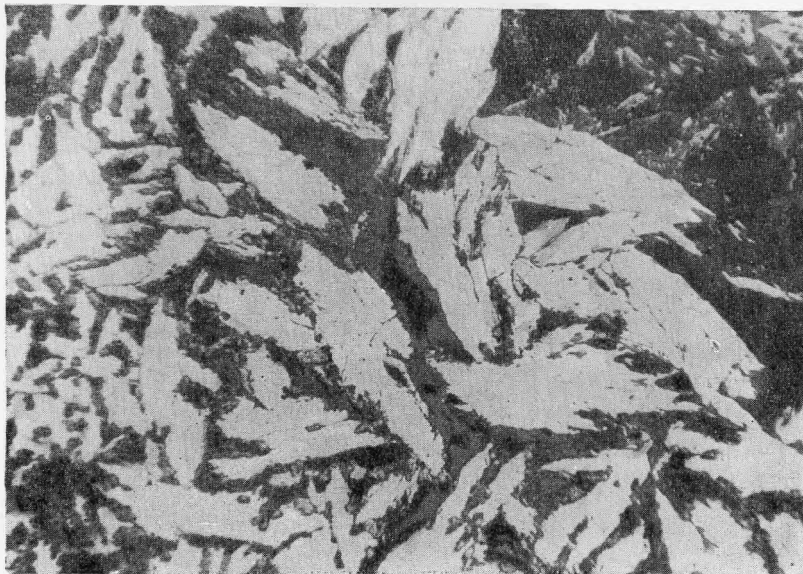


Рис. 5. Копьевидные зерна лейлингита (белое) в кальците (серое).
Без анализатора. $\times 40$

кое, ровное поле. Поэтому эти минералы несколько похожи на скуттерудит, шмальтин и хлоантит, от которых их отличает отсутствие типичной для скуттерудита и близких к нему минералов огранки выделений, а также анизотропность.

В некоторых случаях раммельсбергит образует типичные дендритные кристаллы, внутри которых часто содержатся включения никелина. Иногда раммельсбергит встречается в виде своеобразных тонкозональных кристаллов с саффоритом. Такие раммельсбергит-саффоритовые кристаллы характеризуются обычно лучистой ориентировкой (рис. 6), но определить их, а также выделить в них участки саффорита и раммельсбергита можно только после изучения эффектов анизотропии и химического состава отдельных зон.

В более редких случаях, особенно в ассоциации с самородным висмутом, раммельсбергит образует своеобразные скопления, имеющие кубические очертания. Они обычно зональны. Одни зоны в таких скоплениях представлены раммельсбергитом, другие — самородным висмутом (рис. 7). Кроме того, установлены зональные срастания раммельсбергита и саффорита со скуттерудитом, имеющие облик кубических кристаллов, в которых одни зоны представлены скуттерудитом, а другие — смесью раммельсбергита и саффорита.

В ряде случаев характерно развитие парараммельсбергита по хлоантиту, также с образованием зональных агрегатов (Ramdohr, 1947).



Рис. 6. Зонально-концентрический раммельсбергит-сафлоритовый агрегат. Протравлено концентрированной NH_4OH , ток 4 вольта, 30 сек. Без анализатора. $\times 27$

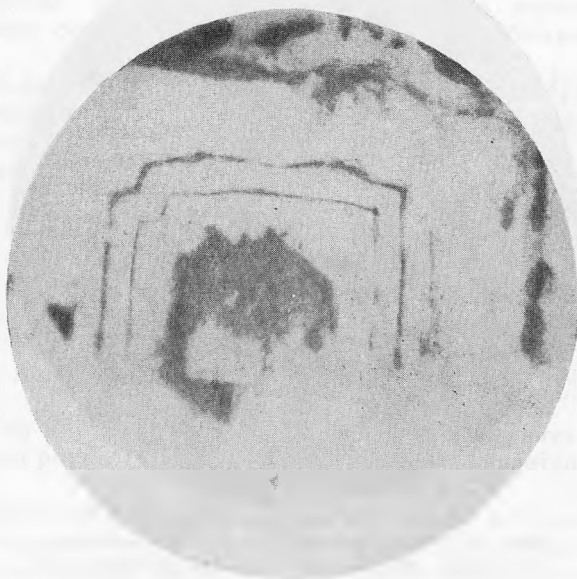


Рис. 7. Самородный висмут (серый) в раммельсбергите (светлый). Черное — вторичные продукты. Без анализатора. $\times 666$



Рис. 8. Зональность шмальтина, выявленная
травлением концентрированной NH_4OH
Ток 4 вольта, 30 сек. Черное сверху — кальцит.
Без анализатора. $\times 54^{\frac{1}{2}}$

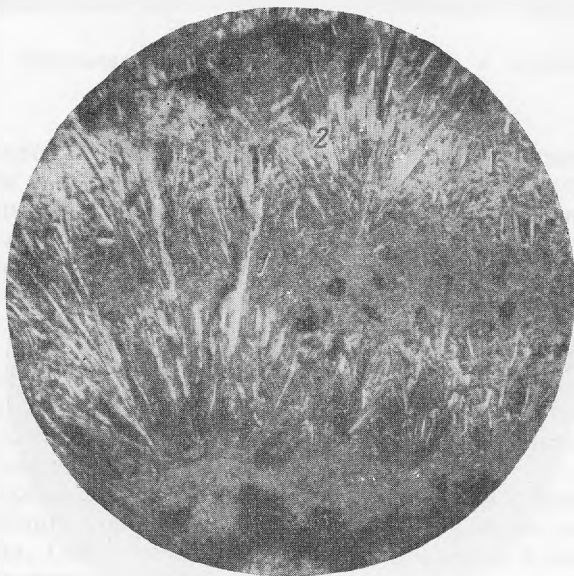


Рис. 9. Концентрически-зональный агрегат,
состоящий из лсэлингита (1) и саффорита (2)
Черное — вторичные минералы. Протравлено
концентрированной NH_4OH , ток 4 вольта, 30 сек. $\times 54$

При диагностике раммельсбергита и парараммельсбергита следует также учитывать приуроченность их к никелину, хотя в некоторых случаях последний может отсутствовать.

Для никелина характерна округлая, колломорфная форма выделений. Отполированная поверхность у него гладкая, без выбоин. Иногда он выделяется в виде дендритных кристалликов, значительно реже образует хорошо ограненные кристаллы, покрывающие его выделения с поверхности или обособляющиеся в скоплениях жильных минералов. Обычно выделения никелина с поверхности корродируются раммельсбергитом. Кроме того, иногда встречаются зонально-концентрические агрегаты, состоящие из никелина и раммельсбергита или, реже, из никелина и шмальтина. В скрещенных николях у него выявляется аллотриоморфнозернистая, метельчатая, а иногда сферолитовая структура.

Маухерит также образует округлые агрегаты. Его поверхность после полировки гладкая, без выбоин. Структура его выделений часто метельчатая.

Структурное травление. Во многих руководствах для выявления структуры арсенидов рекомендуется применять азотную кислоту. Однако, будучи очень сильным реактивом, она часто настолько быстро разлагает минерал, что структуру обнаружить не удастся. Поэтому целесообразнее для указанных целей применять концентрированный раствор аммиака, используя тот же метод, который применяется для получения контактных отпечатков с электротокком (Годовиков, 1958).

Для травления аммиаком требуется обычно больше времени, однако при использовании аммиака легче получить хорошие результаты, и при желании иногда можно проследить постепенное выявление структуры.

После травления описанным способом очень четко выявляется зональность шмальтина, обычно уже через 5—10 сек. Она характеризуется тем, что отдельные зоны параллельны друг другу и внешним граням выделений. Иногда зоны переходят из зерна в зерно и обладают морфологическими особенностями, типичными для обычных зон роста (рис. 8).

Кроме того, в результате травления выявляется характерное зернистое, иногда гипидиоморфнозернистое строение агрегатов скуттерудита, шмальтина и хлоантита.

Саффлорит после такого травления выявляет характерную лучистую структуру (рис. 9), причем в том случае, когда он встречается совместно с лёллинитом, последний после травления иногда легко обнаруживается в виде более темных и мелкозернистых зон (см. рис. 9).

Раммельсбергит обычно не выявляет очень характерной структуры, но благодаря энергичному взаимодействию с аммиаком травится очень быстро. Поэтому его выделения легко обнаруживаются, например в сростании со шмальтином, который более устойчив к травлению и имеет характерную структуру.

При травлении никелина иногда также удастся выявить зональность, типичную для зон роста. В других случаях обнаруживается его лучистая структура.

При травлении минерала треххлористым железом также может быть выявлена его структура, но в отличие от травления аммиаком, когда обнаруживаются преимущественно структурные особенности отдельных зерен, при травлении треххлористым железом выявляется структура агрегата и особенности сростания зерен друг с другом. В качестве примера можно привести характерную метельчатую структуру агрегата маухерита, выявленную указанным способом (рис. 10).

Выявление структуры в полукислых аншлифах. Иногда внутренняя структура минералов выявляется в результате природных процессов окисления. Это особенно характерно для образцов, в которых первичный материал полукислен. В этом случае выявляется типичная зональность шмальтина, причем иногда при очень

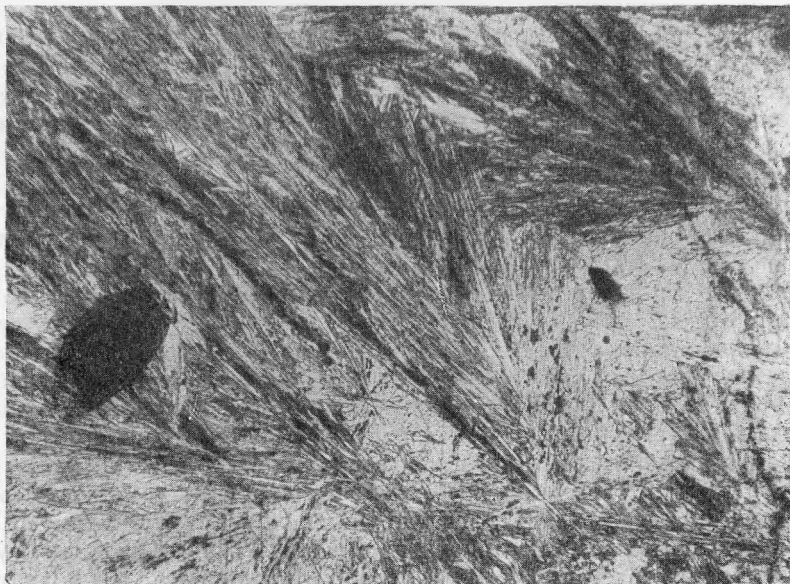


Рис. 10. Метельчатая структура маухерита. Протравлено 20%-ным FeCl_3 . Без анализатора. $\times 30$.

слабом окислении устанавливаются детали, которые невозможно выявить иным путем. Именно этим способом обнаруживается, что отдельные зоны шмальтина сложены различными ориентированными зернами: одни зоны представляются сплошными и монолитными; другие, окисляющиеся в первую очередь, состоят из зерен, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно к границам отдельных зон (рис. 11).

На частично окисленных образцах выявляется также радиально-лучистая структура сафлорита. В некоторых случаях хорошо видны дендритные структуры никелина и раммельсбергита.

Отражательная способность. Отражательная способность всех описываемых арсенидов очень высокая, и по этому признаку они близки друг к другу. В среднем отражательная способность меняется в белом свете от 55 до 59—60%. Этот признак наиболее эффективен, пожалуй, при определении скуттерудита, отражательная способность которого близка к 60%, тогда как у большинства других минералов данной группы она около 55%. Поэтому при внимательном изучении аншлифа обычно удается выделить отдельные участки, принадлежащие скуттерудиту. Этому способствует также несколько более высокий его рельеф по отношению к другим арсенидам.

Цвет и двуотражение. Большинство из интересующих нас минералов в отраженном свете имеет чистый белый цвет. Однако он может казаться несколько иным в зависимости от соседних минералов.

Так, скуттерудит, шмальтин и хлоантит в непосредственном контакте с галенитом кажутся желтовато-белыми, по сравнению же с самородным серебром — матовыми, серовато-синими. По сравнению с другими арсенидами они кажутся белыми и лишь при сравнении с никелином — слегка синеваатыми.



Рис. 11. Шестоватая структура отдельных зон шмальтина (белое), выявленная при замещении его вторичными продуктами (черное). Без анализатора. $\times 30$

Саффорит и лёллингит, по сравнению с галенитом, также имеют светлый желтоватый оттенок. По сравнению с арсенопиритом и глаукодомом цвет у них белый с заметным голубоватым оттенком; цвет арсенопирита и глаукода в этом случае кажется желтоватым. Для саффорита и лёллингита характерно двуотражение от белых слегка голубоватых тонов до светлокремowych. Эти оттенки при внимательном наблюдении можно видеть уже в воздухе (особенно у лёллингита). При наблюдении с иммерсионным маслом их четкость заметно увеличивается.

Раммельсбергит и парараммельсбергит в большинстве случаев имеют чисто белую окраску. Двуотражение у них также имеется, но чрезвычайно слабое, значительно более слабое, чем у саффорита и лёллингита, — от очень слабого желтовато-белого до слегка голубовато-белого. Оно заметно только в иммерсионном масле и позволяет отчетливо видеть двойниковое строение зерен раммельсбергита, тогда как двойниковое строение парараммельсбергита в этом случае не обнаруживается.

Никелин в отраженном свете имеет очень характерный желтоваторозовый цвет. При этом окраска различно ориентированных зерен разная. Различие это особенно заметно при наблюдении с иммерсионной жидкостью. По сравнению с маухеритом никелин имеет гораздо более яркую окраску, маухерит же в этом случае кажется синеваато-сиреневым. По сравнению с брейтгауптитом, имеющим почти ту же, что и никелин, отражательную способность, последний выглядит менее интенсивно

окрашенным и имеет желтоватый оттенок. По сравнению с пирротинном никелин более розовый, не коричневый. По сравнению с борнитом он много светлее и менее насыщенно окрашен. По сравнению с кобальтином окраска у никелина более отчетливая. В большинстве случаев различия в окраске, а также ее изменения значительно увеличиваются при наблюдении с иммерсионной жидкостью.

Двуотражение никелина очень сильное, отчетливо видимое на воздухе и еще лучше при наблюдении с иммерсионной жидкостью, — от бело-желто-розового до светлокоричневого.

Маухерит имеет серовато-розовый цвет, напоминающий цвет кобальтина. Однако на контакте с никелином и брейтгауптитом он кажется просто серым со слабым синевато-фиолетовым оттенком. Розоватый оттенок особенно отчетлив на контакте с белыми арсенидами. Двуотражение у маухерита отсутствует.

Наблюдения с введенным анализатором. Все арсениды по поведению в скрещенных николях делятся на две группы: скуттерудит, шмальтин и хлоантит изотропны, саффлорит, лёллингит, раммельсбергит, парараммельсбергит и никелин сильно анизотропны.

Следует иметь в виду, что маухерит, обычно ассоциирующийся с никелином, имеет очень слабую анизотропию, а в некоторых случаях кажется даже изотропным. Что же касается трех изотропных арсенидов, то в сравнительно редких случаях некоторые из них могут обладать слабой, но достаточно четкой аномальной анизотропией.

Аномальная анизотропия не распространяется по всему полю минерала, а приурочена к отдельным небольшим участкам его (например, к мелким трещинам усыхания). Для нее характерно отсутствие ярких цветных эффектов и изменение окраски от серой до светло-желтоватой.

Необходимо учитывать, что в случае мелкозернистых агрегатов сильно анизотропные минералы могут быть приняты за изотропные. Именно по этой причине Шорт (Foshag a. Short, 1930) ошибочно отнес лёллингит одного из месторождений к арсеноферриту.

Цветные эффекты анизотропии и двойникование. Для сильно анизотропных арсенидов одним из характерных признаков являются цветные эффекты анизотропии. Для правильного определения цветных эффектов следует раскрестить николи так, чтобы арсениопирит имел эффекты от голубовато-синих до желтых. Только в этом случае можно получить все те эффекты, которые описаны ниже. Следует также отметить, что для определения цветных эффектов анизотропии лучше всего пользоваться оптикой, снабженной не поляроидами, а николями.

Для саффлорита и лёллингита цветные эффекты имеют очень характерную окраску — от желтоватой до голубой. Для раммельсбергита, напротив, характерно отсутствие голубых и желтых тонов. Цветные эффекты раммельсбергита изменяются от ясно коричневых до светлых зеленоватых. Одновременно выявляется типичное для раммельсбергита двойниковое строение, напоминающее альбитовые полисинтетические двойники. Благодаря двойникованию возникают характерные перистые сростки (рис. 12). Двойниковое строение является очень характерной особенностью раммельсбергита, и по этому признаку, как и по эффектам анизотропии, он легко отличается от всех остальных арсенидов кобальта, никеля и железа.

У парараммельсбергита хотя и имеются иногда двойники (Ramdohr, 1947), однако они проявлены очень слабо и в целом не характерны для его выделений. Цвета интерференции у него отличаются от цветов интерференции остальных арсенидов, меняясь от синеватых до желтоватых.

Никелин имеет эффекты анизотропии от ярких красновато-коричневых до серых с зеленоватым оттенком. Желтые и синие цвета у него отсутствуют.

Маухерит при наблюдении с анализатором обнаруживает очень слабую, хотя и достаточно отчетливую анизотропию в темно- и светло-серых тонах.

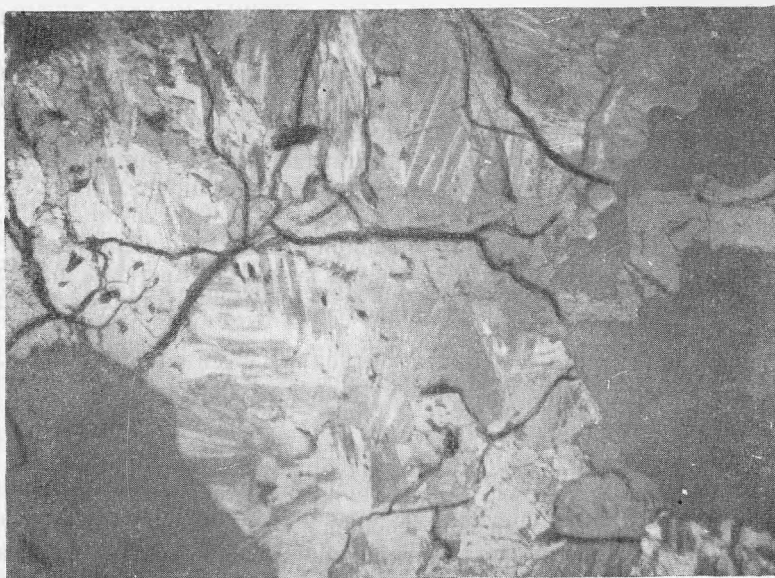


Рис. 12. Перистая структура двойникования раммельсбергита. С анализатором. $\times 30$.

Арсенопирит и глаукоdot, встречающиеся иногда совместно с арсенидами кобальта, никеля и железа, по эффектам анизотропии в некоторых случаях трудно отличимы от лёллингита и сафлорита, хотя для первых двух более характерны не желтые, а коричневатые и красновато-коричневые (для глаукодота) тона.

Диагностическое травление. Из стандартных реактивов для диагностического травления HCl , KOH и KCN дают отрицательную реакцию со всеми арсенидами кобальта, никеля и железа. HgCl_2 действует после длительного травления преимущественно на богатые никелем арсениды. На раммельсбергит раствор сулемы действует очень слабо, а на парараммельсбергите оставляет трудно стираемый налет. Иногда раствор сулемы слегка изменяет шмальтин (Thomson, 1925), но эта реакция для него не характерна.

20%-ный раствор FeCl_3 легко реагирует с никелином, маухеритом, парараммельсбергитом и раммельсбергитом, выявляя структуру их агрегатов. Согласно Томсону (Thomson, 1932), этот раствор легко травит также хлоантит. На остальные минералы он действует слабо или не действует вовсе. Насыщенный раствор FeCl_3 выявляет структуру агрегатов лёллингита и сафлорита, хотя на последний действует очень слабо. Иногда FeCl_3 действует на шмальтин (Thomson, 1925), но эта реакция для шмальтина не может считаться характерной.

Разбавленная HNO_3 (1 : 1) разлагает все арсениды с выделением пузырьков окислов азота, за исключением скуттерудита, на который она совершенно не действует (Thomson, 1930; Warren a. Thompson, 1945).

Концентрированная HNO_3 постепенно разлагает скуттерудит. Сначала его поверхность покрывается мелкими квадратными фигурами травления, а затем становится кавернозной. Этот процесс идет значительно медленнее, чем разложение остальных арсенидов. Таким образом, по взаимодействию с HNO_3 можно легко отличить скуттерудит от всех остальных арсенидов кобальта, никеля и железа.

Часто ассоциирующийся с арсенидами кобальтин не травится даже концентрированной HNO_3 , тогда как герсдорфит и арсенопирит травятся ею значительно сильнее, чем скуттерудит.

При травлении сафлорита и лёллингита концентрированной HNO_3 , как это отмечали Шорт (Short, 1948); Мурдох и Гарднер (Murdoch a. Gardner, 1942), а также Уоррен и Томпсон (Warren a. Thompson, 1945), на их поверхности образуются мелкие октаэдрические кристаллики арсенолита. Это дает основание отличать указанные минералы от сходных с ними арсенопирита и данаита, при травлении которых арсенолит не образуется.

Наиболее характерные свойства отдельных минералов, выявляемые в отраженном свете, сопоставлены в табл. 2.

Химические методы диагностики арсенидов кобальта, никеля и железа

Прежде чем рассматривать химические методы диагностики арсенидов, следует несколько остановиться на особенностях их химического состава.

До недавних пор у большинства исследователей существовало убеждение, что рассматриваемые арсениды образуют группы с неограниченным изоморфизмом. К одной из них относили кубические арсениды, включающие скуттерудит, хлоантит и арсеноферрит как крайние члены этой группы, ко второй — анизотропные диарсениды, крайними членами которой считались лёллингит, сафлорит и раммельсбергит с парараммельсбергитом. Кроме того, полагали, что никелин может неограниченно смешиваться с брейтгаузитом, с заменой мышьяка сурьмой.

Однако исследования последних лет, а также критическое рассмотрение имеющихся в литературе химических анализов отдельных минералов и изучение синтетических продуктов показали, что изоморфизм в большинстве указанных групп имеет ограниченный характер. Так, изоморфизм между кобальтом, никелем и железом в минералах группы скуттерудита на самом деле имеет ограниченный характер, и при достижении определенных пределов в соотношении указанных элементов имеется резкий переход от минералов с одними физическими и химическими свойствами к минералам с другими свойствами (Holmes, 1947; Годовиков, 1959а).

В то же время скуттерудит, шмальтин и хлоантит содержат обычно очень мало сурьмы, серы и висмута; хлоантит, судя по опытам Фольхардта (Vollhardt, 1888), представляет не изоморфную, а механическую смесь самородного висмута.

Среди анизотропных диарсенидов можно выделить две резко обособленных группы. В одну из них входят раммельсбергит и парараммельсбергит, содержание кобальта и железа в которых очень редко превышает

1 вес.%. К другой группе принадлежат представители изоморфного ряда лёллингит — саффорит, в которых максимальное количество никеля (Годовиков, 1959б) не превышает 5 вес.%. В то же время для лёллингита характерно резкое преобладание железа над кобальтом, которое редко падает ниже 3,5-кратного. Для саффорита характерно постоянное присутствие железа, содержание которого составляет, по имеющимся в настоящее время данным (Holmes, 1947), не менее 20% от суммы атомов кобальта, железа и никеля.

Другие элементы в рассматриваемых диарсенидах играют резко подчиненную роль; для них характерны примеси серы (до 3,5%), сурьмы, висмута, меди (до 1%); последняя входит преимущественно в состав халькопирита и блеклой руды, образующих механические включения в арсенидах. Чрезвычайно специфичен состав никелина и маухерита. Из примесей в них иногда присутствуют сурьма, висмут, железо и кобальт, но содержание каждого из перечисленных элементов обычно не превышает 1%, а чаще ниже 0,5%.

Наиболее типичные анализы отдельных арсенидов приведены в табл. 3.

На основании сказанного легко представить специфическое поведение каждого из минералов при химических испытаниях.

Капельные химические реакции. К наиболее простым химическим испытаниям относятся капельные реакции. Удобным растворителем в этом случае является концентрированная HNO_3 .

Для проведения капельных реакций небольшую каплю HNO_3 помещают на острие косо срезанной согнутой вдоль полоски плотной бумаги. Затем, аккуратно контролируя действия руки с помощью микроскопа, касаются острым концом бумаги зерна испытуемого минерала и оставляют на нем каплю кислоты. Капля и брызги, образующиеся при взаимодействии кислоты с минералом, не должны попадать на зерна других минералов. На место, где происходила реакция, пипеткой наносят небольшую каплю дистиллированной воды и быстро снимают ее фильтровальной бумагой. Можно бумагу разорвать на несколько частей, так, чтобы каждая из них содержала участок пятна от капли. В каждом участке определяют один из трех элементов — железо, кобальт и никель.

Железо очень хорошо обнаруживается при смачивании пятнышка на фильтре насыщенным раствором роданистого калия или аммония. Эта реакция весьма чувствительна, и яркий густокрасный цвет появляется даже при небольшом содержании железа. Поэтому данная реакция характерна для большинства арсенидов за исключением маухерита, никелина, раммельсбергита и парараммельсбергита.

Очень важным испытанием является реакция с насыщенным спиртовым раствором рубановой кислоты¹. При наличии только кобальта она дает оранжево-желтую, а иногда и более густую окраску, интенсивность которой зависит от длительности взаимодействия азотной кислоты с минералом и от содержания в последнем кобальта. Указанная реакция характерна для саффорита и скуттерудита. С чисто никелевыми минералами или с минералами, в которых содержится много никеля, рубановая кислота дает интенсивную фиолетово-синюю окраску (хлоацитом, раммельсбергитом, парараммельсбергитом, никелином, маухеритом, а также богатым никелем шмальтином).

¹ Для проведения этой реакции необходимо создать щелочную среду, накладывая на фильтровальную бумагу в месте испытания небольшую каплю концентрированного раствора аммиака, или, еще лучше, держа фильтровальную бумагу над этим раствором до тех пор, пока не прекратится выделение белого дыма.

Свойства арсенидов кобальта, никеля и железа, наблюдаемые в отраженном свете

Минерал	Структура агрегатов и морфологические особенности зерен	Цвет	Двуотражение	Отражательная способность	Цвета анизотропии	Отношение к реактивам							
						HCl	KOH	KCN	HgCl ₂	FeCl ₃		HNO ₃	
										20%-ный	насыщенный	1:1	концентрированная
Скуттерудит	Массивная, аллотриоморфозернистая; зерна хорошо ограничены	Белый, с галенитом желтовато-белый, с серобром матовый, серовато-синий, с никелином слегка синеватый	Нет	60%	Иногда аномальные — от серых до желтоватых	—	—	—	—	—	—	—	+
Хлоантит	То же	То же	»	~55%	То же	—	—	—	—	+	+	+	+
Шмальтин	То же, отдельные зерна зональны. Иногда дендритная	»	»	~55— 58%	То же	—	—	—	+	—	+	+	+
Саффлорит	Радиально-лучистая, сферолитовая, спутанно-игольчатая. Характерны звездчатые сростки	Белый, с галенитом желтовато-белый, с арсениопиритом и глаукоцитом голубоватый	Слабое, от голубоватых до светло-кремовых тонов	~57%	Угасание часто волнистое; цвета от желтоватых до голубых	—	—	—	—	—	+	+	+
Лёллингит	Спутанно игольчатая, радиально-лучистая. Зерна копьевидные. Иногда звездчатые сростки	То же	Сильное, от голубоватых до светло-кремовых тонов	~55%	То же	—	—	—	—	—	+	+	+

Минерал	Структура агрегатов и морфологические особенности зерен	Цвет	Двуотражение
Раммельсбергит	Массивная, аллотриоморфнозернистая. Иногда дендритная	Белый	Очень слабое; в иммерсионном масле — от желтоватого до голубоватого
Царараммельсбергит	Массивная, аллотриоморфнозернистая	»	То же
Никелин	Радиально-лучистая, метельчатая, аллотриоморфнозернистая, сферолитовая	Желтовато-розовый, значительно ярче маухсерита; с брейтгауптитом желтоватый; с пирротином более розовый, с борнитом светлее	Очень сильное от бело-желтого-розового до светло-коричневого
Маухерит	Метельчатая, радиально-лучистая	Серовато-розовый, с никелином синева-фиолетово-серый, с брейтгауптитом серый, с белыми арсенидами отчетливо розоватый	Нет

Таблица 2 (окончание)

Отражательная способность	Цвета анизотропии	Отношение к реактивам							
		HCl	KOH	KCN	HgCl ₂	FeCl ₃		HNO ₃	
						20%-ный	насыщенный	1:1	концентрированная
~57%	От коричневых до светлых зеленоватых. Частодвойники	—	—	—	+	+	+	+	+
~57%	От синево-серых до желтовато-серых	—	—	—	+	+	+	+	+
~55%	От ярких красновато-коричневых до серых с зеленоватым оттенком	—	—	—	—	+	+	+	+
~55%	Слабые темно- и светло-серые	—	—	—	—	+	+	+	+

Узнавание азидов кобальта, никеля и железа

Типичные химические анализы арсенидов кобальта, никеля и железа

Образец	As	S	Co	Ni	Fe	Прочие компоненты	Сумма	As + S		Co : Ni : Fe			Удельный в с
								Me	Co	Ni	Fe		
вес %													
Скuttersидит, Южный Лоррайн (Walker, 1925)	75,45	1,18	20,50	0,20	0,95	Cu — 0,40; CO ₂ — 0,16; пер. ост. — 1,22	99,46	2,81	94,5	0,9	4,6	6,52	
Кобальтовый шмальтин (Годовиков, 1959a)	75,50	1,44	10,32	7,82	2,26	Bi — 0,039; Sb — 0,29; пер. ост. — 1,93	99,60	3,02	50,2	38,2	11,6	6,54	
Никелистый шмальтин (Годовиков, 1959a)	77,68	0,59	5,61	14,07	1,26	Bi — 0,003; Sb — 0,06; пер. ост. — 0,12	99,39	2,95	26,6	67,1	6,3	6,54	
Хлоантит, Маркирх, Эльзас (Vollhardt, 1888)	77,94	—	3,69	12,01	5,07		98,71	2,91	17,7	57,0	25,3		
Саффорит (Годовиков, 1959 ₂)	68,19	2,40	20,22	1,01	6,25	Bi — 0,45; Sb — 1,01; Cu — 0,80; пер. ост. — 0,20	99,93	2,07	72,7	3,6	23,7	7,01	
Железистый саффорит (Михеев, 1952)	68,50	0,60	6,70	3,40	18,40	Bi — 0,80; Cu — сл.; Te — 0,20; пер. ост. — 0,90	99,20	1,88	22,9	10,7	66,4	7,00	
Кобальтовый лёллингит (Михеев, 1952)	70,16	2,41	3,60	Нет	24,40	Bi — 0,17; Au — 0,0019; Cu — нет; Te — сл.; пер. ост. — нет	100,44	2,01	87,8	—	12,2	6,94	
Лёллингит (Михеев, 1952)	65,71	2,72	0,87	—	28,70	Bi — сл.; Cu — 0,24; Te — 0,016; Au — 0,0011	98,26	1,82	2,8	0	97,2		
Раммельсбергит, Ейслебен (Reasock a. Dadson, 1940)	70,13	0,35	2,86	24,58	0,03	Bi — сл.; Sb — 0,48; Cu — 0,56; жильный — 1,45	98,44	2,04	10,3	89,7	0	6,97 7,05*	
Парараммельсбергит, Ельк Лайк (Reasock a. Dadson, 1940)	68,5	2,6	0,4	28,1	0,0	Cu — 0,0	99,6	2,04	3,3	96,7	0	7,12 7,24*	
Никелин, Ейслебен (Faber, 1933)	55,10	0,45	0,49	43,25	0,05	Sb — 0,45; Cu — 0,02; CaCO ₃ — 0,35; SiO ₂ — 0,23; пер. ост. — 0,05	99,84	0,99	1,1	98,8	0,1	7,78	
Маухерит, Седбери, Онтарио (Reasock, 1940)	45,88	0,97	0,20	49,96	0,84	Cu — 0,69; H ₂ O — 0,36; жильный — 0,32	99,24	0,74	0,8	97,5	1,7	8,00 8,04*	

* Вычисленный удельный вес; для остальных образцов — измеренный.

Если шмальтин содержит заметное, но не очень большое, количество никеля, то могут возникать красновато-фиолетовые окраски, оттенок которых находится в зависимости от соотношения кобальта и никеля в минерале.

Необходимым является также испытание на кобальт с помощью α -нитрозо- β -нафтола. Этот реактив очень чувствителен и открывает только кобальт¹. При наличии кобальта возникает характерное кирпично-красное окрашивание. Однако необходимо иметь в виду, что сам реактив имеет желтую окраску, поэтому им следует покрывать значительно большую площадь, чем та, которая занята пятном. Указанным способом кобальт открывается в скуттерудите, шмальтине, саффорите, лёллингите и богатом кобальтом хлоантите. При этом окраска у саффорита значительно интенсивнее, чем у лёллингита, который часто вовсе не содержит кобальта.

Реакция с 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима проводится для открытия никеля. Как и в случае реакции с рубеоновой кислотой, используется щелочная среда. При наличии никеля на фильтровальной бумаге от диметилглиоксима появляется малиново-красная окраска. Эта реакция особенно характерна для раммельсбергита, парараммельсбергита, никелина, хлоантита, маухерита и богатых никелем шмальтинов. Для скуттерудита, саффорита и лёллингита получается обычно отрицательный эффект. Результаты капельных испытаний арсенидов сведены в табл. 4.

Таблица 4

Капельные реакции арсенидов кобальта, никеля и железа

Минерал	Роданистый калий (или аммоний)	Рубеоновая кислота	α -нитрозо- β -нафтол	Диметилглиоксим
Скуттерудит	Ярко-красная	Кирпично-красная	Кирпично-красная	Обычно не реагирует, реже малиновая окраска
Шмальтин	То же	От фиолетово-красной до темно-фиолетовой	От кирпично-красной до оранжевой	Малиновая окраска
Хлоантит	»	Темно-фиолетовая	Желтая	Яркая малиновая окраска
Саффорит	»	Кирпично-красная или оранжевая	Кирпично-красная	Окраски нет; редко малиновая
Лёллингит	»	Оранжевая или не дает окраски	Светлая кирпично-красная; иногда окраски нет	То же
Раммельсбергит	Окраски нет	Темно-фиолетовая окраска	Окраски нет, редко светло-оранжевая	Яркая малиновая
Парараммельсбергит	Редко красноватая			
Никелин	То же	То же	То же	То же
Маухерит	»	»	»	»

¹ Реактив готовят таким образом: в 25 см³ 50%-ной уксусной кислоты растворяют 0,5 г α -нитрозо- β -нафтола и полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 50 см³.

Контактные отпечатки. Большой интерес для диагностики представляют контактные отпечатки аншлифов. Их хорошо получать при помощи электропресса, применяя в качестве растворителя концентрированный раствор аммиака. Проявителями могут служить рубеоновая кислота, α -нитрозо- β -нафтол и диметилглиоксим, дающие на фотобумаге те же окраски, что и в случае капельных реакций. При этом удается установить не только присутствие в минерале того или иного элемента, но и структурные особенности рудных агрегатов, в частности взаимоотношения минералов друг с другом.

Для получения хорошего отпечатка необходимо давать короткие выдержки. Так, для аншлифа с площадью около 3—4 см² достаточно выдержка в 5—10 сек. В то же время для сходных с арсенидами сульфарсенидов обнаружение тех же элементов требует более длительной выдержки (60—90 сек.). Используя отмеченную особенность, можно значительно облегчить диагностику арсенидов, в частности отличать их этим способом от сульфарсенидов.

При помощи контактных отпечатков в ряде случаев удается установить зональное строение шмальтина, в котором отдельные зоны характеризуются различным содержанием кобальта, и выяснить характер распределения этих зон в кристаллах.

Следует отметить особенности контактного отпечатка с рубеоновой кислотой, даваемого лёллингитом (Годовиков, 1958). До последнего времени считалось, что лёллингит не дает подобной реакции. Однако исследование сложных сафлорит-лёллингитовых образцов, а также мономинеральных лёллингитовых агрегатов показало, что в этих условиях (растворитель аммиак, ток 4 г, проявитель рубеоновая кислота) возникает характерная грязно-зеленая окраска. Лучшее всего она видна при кратковременной выдержке (около 10 сек. для аншлифа в 3 см²). Для этой реакции характерно то, что ее трудно повторить на том же образце. При повторном испытании обычно возникают или отдельные грязно-зеленые пятна, или окраска вовсе отсутствует. Для того чтобы снова получить хороший отпечаток, необходимо поверхность аншлифа вновь подполировать. Таким способом можно не только установить лёллингит, но и выяснить взаимоотношения его с сафлоритом и другими минералами. При проведении испытания следует также иметь в виду, что в случае очень тонкой смеси лёллингита с раммельсбергитом получается отрицательный эффект, так как окраска от лёллингита маскируется темно-фиолетовой окраской от никеля раммельсбергита. Не следует также давать длительных выдержек, так как в этом случае маскирующее действие может произвести и кобальт сафлорита.

Из других контактных отпечатков определенный интерес представляют отпечатки, полученные при использовании в качестве растворителя 20%-ной (по объему) соляной кислоты, а в качестве проявителя — насыщенного раствора роданистого калия или аммония. В этом случае участки, соответствующие богатым железом минералам, окрашиваются в интенсивный ярко-красный цвет. Выдержки также следует делать не более 5—10 сек., и лишь в случае неудачного отпечатка выдержку можно увеличить.

В результате описанной реакции поверхность аншлифа в большинстве случаев сильно корродируется, поэтому эту реакцию лучше проводить самой последней и после изучения аншлифа под микроскопом.

Большую помощь при диагностике арсенидов, особенно при совместном присутствии их с сульфарсенидами, оказывает получение контактного отпечатка на серу. Оно проводится с фотобумагой, не обработанной

гипосульфитом. Эта бумага замачивается в 5%-ном растворе КОН или NaOH и помещается на обернутую станионом пластинку пресса, которую соединяют с положительным полюсом батареи. К корпусу пресса присоединяют отрицательный полюс. В случае наличия сульфурарсенидов и, в частности, кобальтина, арсенопирита и герсдорфита, на бумаге в соответствующих местах появляется очень густая темно-коричневая окраска. В тех же местах, которые соответствуют арсенидам, окраска значительно слабее и имеет светлый серовато-коричневый цвет. В качестве эталона для сравнения при таком испытании полезно приготовить контактный отпечаток на серу аншлифа арсенопирита. Для аншлифа площадью около 3 см² достаточна выдержка в 10 сек.

Химический и спектральный анализ. Для диагностики арсенидов большой интерес представляет полуколичественное спектральное определение кобальта, никеля и железа. Так, для скуттерудита обычно устанавливается преобладающая роль кобальта над никелем и железом. То же отмечается и для сафлорита, хотя в некоторых случаях железо может преобладать. Для шмальтина чаще характерно невысокое содержание железа и переменное количество никеля и кобальта. У никелина, раммельсбергита, парараммельсбергита и маухерита никель резко преобладает над железом и кобальтом, тогда как у леллингита главную роль играет железо. Для всех арсенидов характерны очень высокие содержания мышьяка.

Определение элементов-примесей: сурьмы, висмута, меди и других представляет не столько диагностический, сколько генетический или геохимический интерес.

При химическом анализе наибольшее значение имеет определение мышьяка, серы, кобальта, никеля и железа. В ряде случаев интересно определить также сурьму, висмут и медь. Имея эти данные, обычно можно точно диагностировать минерал. Однако иногда трудно получить сумму анализа, близкую к 100%. Это может быть связано с недооткрытием ряда элементов-примесей (например, сурьмы, висмута, меди, свинца, цинка), с присутствием небольших примесей окисленных минералов, с наличием жильных минералов — карбонатов и кварца, с присутствием некоторого количества воды, содержание которой в неокисленных арсенидах иногда доходит до 2% (по-видимому, в основном это адсорбированная вода).

Кроме того, в процессе анализа необходимо обращать внимание на цвет раствора, полученного после взаимодействия исследованного арсенида с азотной кислотой или царской водкой при разложении исходной навески. Так, для скуттерудита и богатого кобальтом шмальтина раствор обычно имеет розовую окраску. При растворении сафлорита раствор окрашен в розовый или желтый цвет. Леллингит дает желтоватый раствор, никелин, раммельсбергит, парараммельсбергит и маухерит — зеленый. Для всех перечисленных минералов характерно также образование беловато-серых налетов и пленок мышьяковистой кислоты, возникающей при растворении.

Определение удельного веса. Для арсенидов удельный вес повышается по мере увеличения в их составе относительной роли металла. Наиболее низким удельным весом обладают скуттерудит, шмальтин и хлоантит. Их удельный вес изменяется в зависимости от химического состава обычно в пределах от 6,4 до 6,8 и чаще достигает 6,5. У анизотропных диарсенидов он близок к 7,1—7,2, хотя по некоторым данным может достигать 7,4 (Hillebrand, 1885). У никелина удельный вес около 7,8, а у маухерита 8,0. Учитывая сказанное, можно получить надежные

дополнительные данные для диагностики, определив удельный вес исследуемого образца. Именно повышенный удельный вес образца зародил сомнение у Маккея в правильной диагностике шмальтина, который при более тщательном исследовании оказался сафлоритом (McCaу, 1883).

*Рентгенометрические исследования арсенидов кобальта,
никеля и железа*

Рентгенометрические исследования могут значительно облегчить диагностику рассматриваемых минералов. При этом в ряде случаев можно не только идентифицировать материал, но и примерно установить его химический состав. Таким образом, рентгеновский метод диагностики в данном случае очень удобен, тем более, что для него требуется чрезвычайно малое количество минерала.

Ввиду того, что рассматриваемые арсениды обычно образуют весьма мелкозернистые агрегаты, наиболее применимым при их рентгеновском исследовании является метод Дебая. Хорошие дебаеграммы получаются при использовании железного или медного излучения на стандартном режиме установки УРС-70.

Дебаеграммы различных арсенидов можно сгруппировать в несколько типов.

Прежде всего намечается группа дебаеграмм минералов кубической сингонии. К этой группе относится большое количество дебаеграмм собственно скуттерудита, а также зонально-изоморфных смесей его с хлоантитом, т. е. шмальтина. Эталонная дебаеграмма собственно хлоантита пока не известна.

Для всех дебаеграмм рассматриваемых минералов характерно сходство межплоскостных расстояний и интенсивностей линий. На это обращали внимание Офтедаль (Ofstedal, 1928), Пикок и Берри (Peacock and Berry, 1940), Харкерт (Harcourt, 1942), Холмс (Holmes, 1947). Аналогичные данные были получены также автором (Годовиков, Кудрякова, 1958). Однако при резко бросающемся в глаза сходстве отдельные образцы имеют несколько различные величины межплоскостных расстояний и параметров решетки.

В работе, посвященной изучению зависимости параметра решетки минералов этой группы от их состава (Годовиков, 1959а), было показано, что параметр решетки возрастает по мере уменьшения количества кобальта в минерале и увеличения отношения $\frac{As+S}{Me}$ (рис. 13). Ввиду сложного характера этой зависимости определение только параметра решетки не дает возможности получить достаточного представления о химическом составе минерала.

Для дебаеграмм минералов группы скуттерудита (табл. 5), согласно Харкерт (Harcourt, 1942), наиболее характерными (аналитическими) линиями являются следующие (в порядке их значения):

$d \dots$	2,58—2,64	1,83—1,90	1,62—1,66
$I \dots$	10	10—8	10—9

Следующую большую группу представляют дебаеграммы минералов ряда лёллингит — сафлорит. Довольно подробно этот ряд исследован В. И. Михеевым (1952); однако в его распоряжении имелись предста-

вители этих минералов, богатые железом. Исследованием богатых кобальтом саффоритов (Годовиков, 1959б) выявлен ряд их специфических особенностей.

Дебаеграммы всех минералов этого ряда обладают большим сходством; наряду с этим выявляются и специфические особенности дебаеграмм

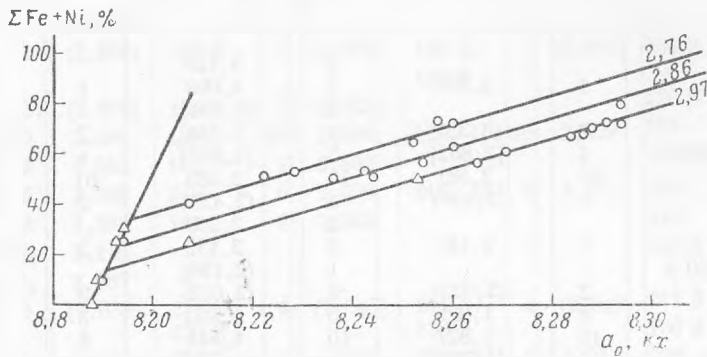


Рис. 13. Зависимость параметра решетки минералов группы скуттерудита от химического состава. Точки, соответствующие природным арсенидам, обведены кружками, искусственным соединениям — треугольниками. Цифры на графике: 2,76;

2,86 и 2,97 — среднее отношение $\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}}$

некоторых минералов. Для иллюстрации сказанного приведены дебаеграммы нескольких образцов (табл. 6), химические анализы которых даны в табл. 3. Из табл. 6 видно, что для всех минералов характерна линия интенсивностью 10 с d от 2,59 (лёллингит) до 2,65 (саффорит), линия интенсивностью 9 с d от 2,33 (лёллингит) до 2,41 (саффорит), причем величины d этих линий увеличиваются от лёллингита к саффориту. Вместе с тем для железистого саффорита характерно слияние ряда двойных линий в одну.

Для минералов ряда лёллингит — саффорит выявляется специфическая зависимость параметра c_0 от отношения $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$. Первоначально при переходе от лёллингита к саффориту величина c_0 по мере увеличения $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$ увеличивается, но затем, достигнув некоторого предела, уменьшается.

Указанная зависимость представлена графически на рис. 14 (стр. 62). Она может быть использована для выявления химического состава минералов этой группы, но только после того как исследуемый образец будет отнесен к лёллингиту или саффориту иным способом (например, по контактному отпечатку).

Кроме того, для саффорита характерно постепенное увеличение параметра b_0 с одновременным уменьшением параметра a_0 по мере увеличения относительной роли кобальта. В то же время при увеличении роли кобальта в лёллингите параметр решетки лёллингита практически не изменяется, тогда как параметр a_0 , наоборот, имеет тенденцию к увеличению.

Арсениды никеля — раммельсбергит, парараммельсбергит, никелин и маухерит — дают специфические дебаеграммы (табл. 7).

Таблица 5

Дебаграммы скуттерудита и шмальтина

hkl	Скуттерудит из Скуттеруда (Михеев, 1958)		Кобальтистый шмальтин (Годовиков, 1959а)		Никелистый шмальтин (Годовиков, 1959б)	
	I	d	I	d	I	d
110			2	5,729		
200	1	4,076	2	4,094	1	4,148
211 β			2	(3,694)		
211	2	3,321	4	3,354	2	3,376
310 β, 220?	4	[2,862]	5	[2,853]	4	[2,880]
310	10	2,584	10	2,585	10	2,618
321 β	1	(2,436)	4	(2,428)	2	(2,296)
220			2	2,269		
321	7	2,186	8	2,192	5	2,296
411 β, 330 β			1	(2,136)		
420 β	2	(2,023)	5	(2,032)	3	(2,141)
411, 330	3	1,929	5	1,933	3	2,012
420	10	1,827	10	1,841	8	1,904
510 β, 431 β	2	(1,781)	5	(1,776)	4	(1,841)
332	3	1,746	5	1,757	4	1,814
422	9	1,674	9	1,677	7	1,734
510, 431	10	1,608	10	1,608	9	1,663
530 β, 433 β	2	(1,550)	2	(1,556)	1	(1,598)
600 β, 442 β	1	(1,508)	1	(1,516)	1	(1,524)
620 β			1	(1,438)		
530, 433	9	1,403	9	1,409	5	1,445
600, 622 β	6	1,364	6	1,370	2	1,376
631 β, 611, 532	4	[1,335]	5	[1,335]	2	[1,342]
620	3	1,297	4	1,301		
710 β			1	(1,283)	1	(1,307)
541, 711 β?			1	(1,269)	1	(1,289)
640 β	2	(1,261)	1	(1,258)	1	(1,263)
622	5	1,234	5	1,239	2	1,238
631	8	1,213	9	1,212	9	1,219
444, 730 β	5	1,181	7	1,187	4	1,192
710, 550, 543	4	1,158	5	1,163	3	1,169
711			1	1,154	1	1,160
640	4	1,136	5	1,141	4	1,146
721, 633, 552	4	1,115	5	1,118	4	1,126
820 β, 642?	1	(1,100)	2	(1,101)	1	(1,106)
730	8	1,076	8	1,080	9	1,086
731			3	1,069	1	1,075
831 β, 750 β	3	(1,056)	5	(1,054)	2	(1,060)
732, 651	7	1,040	8	1,044	5	1,050
800	2	1,026	5	1,029	1	1,033
811, 741, 554	2	1,007	5	1,013	1	1,020
820, 644	5	0,9927	7	0,9978	4	1,004
653	5	0,9787	5	0,9844	4	0,9911
822, 660	8	0,9641	5	0,9746		
831, 750, 753	10	0,9522				
Параметр решетки a	8,189 ± 0,002		8,236 ± 0,002		8,294 ± 0,002	

Образец скуттерудита снят на медном излучении, оба образца шмальтина — на железном. Все величины межплоскостных расстояний и параметров решетки в этой и в следующих таблицах приведены в Å. В круглых скобках указаны величины для линий β, в квадратных — величины, относящиеся к α- и κ-β-линиям.

Т а б л и ц а 6

Дебаеграммы минералов ряда лёллингит — саффлорит

Лёллингит			Кобальтистый лёллингит			Железистый саффлорит			Саффлорит		
hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d
020	1	2,975									
120 β	3	(2,859)	120 β	3	(2,873)	120 β, 101 β		(2,843)	101 β	2	(2,917)
101 β	2	(2,803)	101 β	3	(2,823)				120 β	1	(2,805)
120	10	2,589	120	10	2,598	120, 101	10	2,578	101	10	2,655
101	9	2,535	101	9	2,552				120	9	2,596
210	6	2,398	210	6	2,409	210, 111	9	2,373	200	6	2,551
111	9	2,332	111	9	2,345				210	8	2,407
	1/2	2,218							220 β	1	(2,352)
021	1/2	2,083								1	2,191
211 β, 130 β	3	(2,035)	211 β, 130 β	4	(2,045)	211 β, 130 β	4	(2,049)	211 β, 130 β	3	(1,999)
220	4	1,962	220	3	1,969	220, 121	5	1,952	030	4	1,956
121	3	1,924	121	3	1,937				220	3	1,927
211, 130	10	1,846	211, 130	10	1,855	211, 130	10	1,859	211, 30	10	1,860
221 β	3	(1,797)	221 β	4	(1,806)	221 β	3	(1,811)			
300	1	1,738				300	1	1,732	131 β	1	(1,674)
310	5	1,673	310	6	1,682	310	6	1,667	031	10	1,650
221	10	1,628	221	10	1,637	221	10	1,639	310	7	1,635
230	1	1,587							221	1	1,608
131	4	1,559	131	4	1,563	131	6	1,572	131	3	1,564
301	4	1,494	301	4	1,499	301	5	1,499			
002, 311	4	1,448	002, 311	6	1,453	002	5	1,484			
			102	1	1,409	102	3	1,431			
122 β	3	(1,393)	122 β	1	(1,374)				231	2	1,372
321	4	1,334	321	3	1,339	321	3	1,338	041	3	1,329
330	3	1,310				330	1	1,305	022	2	1,304
240	5	1,290	240	4	1,295	240, 400	9	1,291	141	4	1,275
122	7	1,263	122	6	1,268	122	3	1,273			
212	5	1,242	212	4	1,244	212	3	1,268	410	4	1,238
						312 β	3	(1,223)	431 β	2	(1,214)
222	3	1,169	222	3	1,173				241	2	1,186
150, 341	3	1,163	150, 341	3	(1,164)	341 β	4	(1,1652)			
132	4	1,142	132	4	1,144	132	4	1,1617	222	4	1,153
421	9	1,109	421	8	1,112				340	7	1,123
430, 312	10	1,097	430, 312	9	1,1001	312	10	1,1094	302	8	1,098
151	6	1,077	151	7	1,0793	151	8	1,0816	312	4	1,072
341	10	1,056	341	10	1,0567	341	10	1,0564	341	8	1,047
042	3	1,0397	042	2	1,0405						
142	2	1,0195									
Параметры решетки	$\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5,23 \\ 5,96 \\ 2,89 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5,26 \\ 5,95 \\ 2,91 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} 5,17 \\ 5,96 \\ 2,98 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} 5,06 \\ 6,04 \\ 2,86 \end{pmatrix}$		

Первые три образца соответствуют образцам 143, 49 и 50, приведенным в работе Михеева (1952), четвертый образец исследован А. А. Годовиковым (образец 3119; Годовиков, 1959б). Все образцы сняты на железном излучении.

Пикок (Reasock, 1944) для лёллингита получил следующие данные: сингония ромбическая; пространственная группа $D_{2h}^{12} - Pmmn$; $a_0 = 5,28$; $b_0 = 5,97$; $c_0 = 2,87$ [с учетом полой установки Бюргера (Buerger, 1937)], а для саффлорита: сингония моноклинная; пространственная группа $C_{2h}^1 - P2/m$; $a_0 = 5,25$; $b_0 = 5,97$; $c_0 = 2,93$.

Дебаграммы арсенидов никеля

Раммельсбергит (Peacock a. Dadson, 1940)			Парараммельсбергит *			Никелин (Faber, 1933)			Маухерит (Peacock, 1940)		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
011	Средняя	3,68	004, 121 β	7	2,86	10 $\bar{1}$ 0 β	1	(2,993)	008 β	Слабая	(2,72)
140 β	Очень слабая	(2,84)	211 β	7	(2,83)	10 $\bar{1}$ 1 β	3	(2,883)	008	Сильная	2,70
101	»	3,02	122 β	5	(2,79)	10 $\bar{1}$ 0	6	2,627	112	Слабая	2,36
110	Сильная	2,85	022	9	2,60	10 $\bar{1}$ 2 β	4	(2,130)	116 β	Очень слабая	(2,02)
111	»	2,56	121	10	2,55	11 $\bar{2}$ 0 β	3	(1,967)	116	Сильная	2,02
012	»	2,47	211	10	2,51	10 $\bar{1}$ 2	8	1,937	019	Очень слабая	1,979
020	Очень слабая	2,40	122	10	2,35	11 $\bar{2}$ 0	7	1,788	020 β	Средняя	(1,711)
021	Слабая	2,21	221 β	2	(2,19)	2021 β	1—2	(1,633)	0.0.12	Слабая	1,819
121 β	Очень слабая	(1,875)	221	9	1,991	10 $\bar{1}$ 3 β	1—2	(1,618)	020	Сильная	1,717
112	Слабая	2,02	312 β	4	(1,919)	20 $\bar{2}$ 1	5	1,481	1.1.10	Слабая	1,621
121	Сильная	1,871		2	1,886	10 $\bar{1}$ 3	4—5	1,465	1.1.13	»	1,508
013	Слабая	1,796	223	10	1,817	20 $\bar{2}$ 2 β	2	(1,455)	028	Сильная	1,447
200	Средняя	1,763	312	7	1,797	20 $\bar{2}$ 2	7	1,320	0.0.16	Очень слабая	1,362
103	»	1,690	312	10	1,727	20 $\bar{2}$ 3	2	(1,261)	129	»	1,297
122	»	1,635	224	3	1,665	0004	2—3	1,250	0.2.12	»	1,243
113, 211	»	1,593	313	3	1,647	21 $\bar{3}$ 0, 2132	3	1,177	220, 1.2.11	Средняя	1,211
031	»	1,530	230	5	1,612	10 $\bar{1}$ 4	1	1,162	1.2.13	»	1,131
212	Сильная	1,439	321	9	1,590	2131	8	1,149	228	»	1,104
221	Очень слабая	1,373	134	3	1,545	20 $\bar{2}$ 3 1					
024	Средняя	1,236	322	3	1,535	30 $\bar{3}$ 0 1	2	1,142	1.1.18	»	1,081
133, 231	»	1,157	233	6	1,484	1124 β	2	(1,135)	0.2.16	Слабая	1,065
311	Слабая	1,121	411	7	1,382	2132	10	1,070	136	»	1,042
232	»	1,096	423 β	1	(1,351)	3032 β	1	(1,055)	0.3.11	Очень слабая	0,988
115, 034	»	1,071	313	5	1,319	3030	9	1,043	1.3.10	Слабая	0,970
142	»	1,052	422	3	1,259	1124	10	1,032	0.3.13	»	0,942

Таблица 7 (окончание)

Раммельсбергит (Reasock a. Dadson, 1940)			Парараммельсбергит *			Никелин (Faber, 1933)			Маухерит (Reasock, 1940)		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
321	Слабая	1,037	334	3	1,230				235	Очень слабая	1,927
134	Средняя	1,024	423	3	1,223				0.1.23	»	0,914
224, 233	»	1,011	244	3	1,201				2.2.16	Слабая	0,904
240	Очень слабая	0,988	521 β	4	(1,178)				1.3.14	»	0,889
241	Слабая	0,973	337 β	1	(1,155)				040	»	0,858
330	»	0,946	151	5	1,138				1.3.16	Очень слабая	0,847
150, 044	»	0,921	511	4	1,119				141	Слабая	0,827
400, 243, 152	»	0,879	512	7	1,109				048	»	0,817
126	Очень слабая	0,867	1.1.10	7	1,101				0.3.19	»	0,807
216, 153, } 251, 412, } 045 }	Слабая	0,832	521	10	1,069				0.2.24	»	0,802
			337	7	1,047						
017, 315	Очень слабая	0,811									
342, 107, 136	Слабая	0,803									
117, 334, 413	»	0,791									
Сингония ромбическая; пространственная группа: $R\bar{m}l$; $a_0 = 3,53 \pm 0,01$ $b_0 = 4,78 \pm 0,01$ $c_0 = 5,78 \pm 0,01$			Сингония ромбическая; пространственная группа: $D_{2h}^n - Pbm$ или c_{2v}^5 $-Pb2a$; $a_0 = 5,74 \pm 0,01$ $b_0 = 5,81 \pm 0,01$ $c_0 = 11,405 \pm 0,03$			Сингония гексагональная; пространственная группа: $D_{6h}^4 = c6/mmc$; $a_0 = 3,602$ $c_0 = 5,009$ (Михеев, 1957)			Сингония тетрагональная; пространственная группа: $P4_12_1 = D_4^4$ или $P4_32_1 = D_4^8$; $a_0 = 3,422 \pm 0,005$ $c_0 = 21,83 \pm 0,005$ $ca' = 2a_0 = 6,844 \pm 0,01$ $c = 21,83 \pm 0,005$		

* Индексы отражающих плоскостей в дебаеграмме парараммельсбергита приведены по Пинкоу и Михенеру (Reasock a. Michener, 1939), интенсивности и межплоскостные расстояния получены в результате расфигуровки дебаеграммы образца из Южного Лоррайна, выполненной в рентгенометрической лаборатории ИГЕМ АН СССР М. Т. Янченко. Химические анализы всех образцов приведены в табл. 3. Образцы раммельсбергита и маухерита сняты на медном излучении, парараммельсбергита и никелина — на железном.

Настоящая работа представляет первую попытку автора подойти к рассмотрению сложного вопроса диагностики арсенидов кобальта, никеля и железа. Работа не лишена недостатков, и автор будет очень признателен всем лицам, сообщившим те или иные замечания.

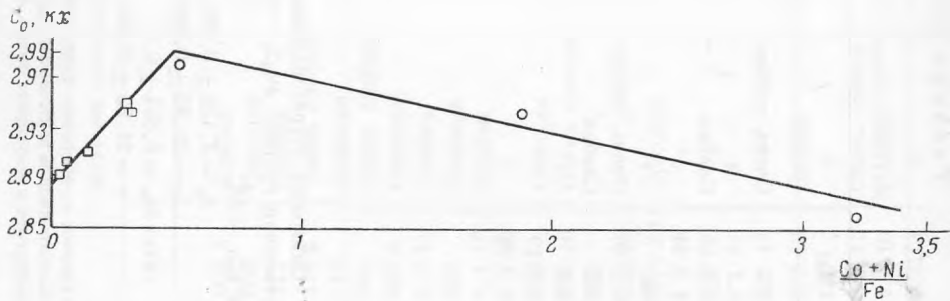


Рис. 14. Зависимость параметра c_0 от отношения $\frac{Co + Ni}{Fe}$ в лёллингите и сафлорите. Точки, соответствующие лёллингиту, обведены квадратиками, сафлориту — кружками

Большая помощь при подготовке работы была оказана профессором Г. А. Крутовым, доцентом Л. К. Яхонтовой и кандидатом геолого-минералогических наук М. С. Бессмертной, которым автор выражает свою благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Погоня Ю. Ф. К минералогии нового никелево-серебряного месторождения Акол. Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1947.
- Болынский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Т. III. Госгеолиздат, 1949.
- Годовиков А. А. Метод контактных отпечатков для качественного исследования вещества. Природа, № 6, 1958.
- Годовиков А. А. О зависимости параметра решетки минералов группы скуттерудита от химического состава. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 10, 1959а.
- Годовиков А. А. О некоторых особенностях изоморфизма диарсенидов кобальта, никеля и железа. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 10, 1959б.
- Годовиков А. А., Кудрякова В. А. О некоторых особенностях процесса окисления шмальтий-хлорантита. Изв. АН СССР, серия геол., № 10, 1958.
- Гудима Н. В., Крутов Г. А. Кобальт. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 55. Госгеолиздат, 1948.
- Крутов Г. А. Магнезиальный эритрин в серпентинитах Южного Урала и некоторые общие вопросы состава минералов ряда эритрин — аннабергит. Труды Минер. АН СССР, вып. 9, 1959.
- Михеев В. И. Рентгенометрическое исследование естественных три- и диарсенидов. В кн.: «Кристаллография». Углетехиздат, 1952.
- Михеев В. И. Рентгеновский определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Шишкин Н. Н., Михайлова В. А. Изучение вещественного состава руд Ховахинского кобальтового месторождения. Сб. материалов технической информации № 6. Гипроникель, 1956.
- Яхонтова Л. К. Новый минерал — смольяниновит. Труды МГРИ им. Г. К. Орджоникидзе, т. 29, 1956.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Экспериментальное изучение изоморфных отношений между Со и Ni в арсенатах. Геохимия, № 3, 1957.
- Яхонтова Л. К., Островская И. В., Букина А. Н. К вопросу о растворимости шмальтина в серной кислоте. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 8, 1956.
- Яхонтова Л. К., Радонис П. А. Продукты окисления раммельсбергита из ассоциации со шмальтином и никелином. Вестн. МГУ, № 1, 1957.

- Bastin E. S. Significant mineralogical relations in silver ores of Cobalt, Ontario. *Econ. Geol.*, v. 12, № 3, 1917.
- Bastin E. S. Interpretation of ore textures. *Geol. Soc. Amer., Memoire*; v. 45, 1951.
- Baumhauer H. Arsenoferrit, ein neues Glied der Pyritgruppe. *Zs. Krist.*, Bd. 51, 1913.
- Beutell A. Synthese der Nickelarsenide. *Cdl. Min.*, usw., Nr 3, 1916.
- Beutell A. u. Lorenz F. Syntese von Speiskobalt und Löllingit. *Cbl. Min. usw.*, Nr 1, 1916.
- Buerger M. J. The probable non-existence of arsenoferrite. *Amer. Miner.*, v. 21, № 1, 1936.
- Buerger M. J. A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-lake packing. *Amer. Miner.*, v. 22, N 1, 1937.
- Ducelliez F. Action de la chaleur zur le mélange d'arsenic et de cobalt Proc.-verb, séance Soc. Sci. Phys. Nat. Bordeaux, 1907—1908.
- Ducelliez F. Action du chlorure d'arsenic et de l'arsenic sur le cobalt. *C. R.*, t. 147, 1908.
- Faber W. Zur Kenntnis des Rotnickelkieses. *Zs. Krist.*, Bd. 84, 1933.
- Foshag W. F. a. Short M. N. Arsenoferrite from Jachymov Czechoslovakia. *Amer. Miner.*, v. 15, No. 9, 1930.
- Guild F. N. A mikroskopik study of the silver ores and their associated minerals. *Econ. Geol.*, v. 12, No. 4, 1917.
- Harcourt G. A. Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns. *Amer. Miner.*, v. 27, 1942.
- Hillebrand W. F. Löllingite. *U. S. Geol. Surv., Bull.* 20, 1885.
- Holmes R. J. Higher mineral arsenides of cobalt, nickel and iron. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 58, No. 4, 1947.
- Keil K. Über die Ursachen der charakteristischen Paragenesenbildung von gediegen Silber und gediegen Wismut mit den Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden auf den Gängen der Kobalt-Nickel-Wismut-Silber-Erzformation im sächsisch-böhmischen Erzgebirge und dem Cobalt — Distrikt. *Ns. Jb. Min. usw. Abh.*, Bl.—Bd. 66, Abt. A, 1933.
- Kidd D. F. a. Haycock M. N. Mineragraphy of the ores of Great Bear Lake. *Geol. Soc. Amer.*, Bull. 46, 1935.
- Krieger F. Primary native silver ores at Batopilas, Mexico, and Bullard's Peak New Mexico. *Amer. Miner.*, v. 20, No. 10, 1935a.
- Krieger F. Primary silver mineralisation at Sabinal, Chihuahua, Mexico. *Econ. Geol.*, v. 30, No. 3, 1935b.
- McCay R. W. Massive Safflorite. *Amer. Journ. Sci.*, 3-d ser., v. 29, No. 173, 1883.
- Murdoch J. a. Gardner D. L. Löllingite from the Philippine islands. *Econ. Geol.*, v. 37, No. 1, 1942.
- Oftedal J. Die Kristallstruktur von Skutterudite 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 mineralogique et sa structure. *Congr. Intern. Min., Met., Geol. Appl.*, 7 sess., Paris, 1935.
- Peacock M. A. On maucherit (nickel-speiss, placodine, temiskamite). *Min. Mag.*, v. 25, No. 169, 1940.
- Peacock M. A. On loellingite and safflorite. *List Offic. Mem. Pr. Royal Soc. Canada*, 3-d ser., v. 38, 1944.
- Peacock M. A. a. Berry L. G. Röntgenographic observations on ore minerals. *Univ. Toronto Stud., Geol. ser.*, No. 44, 1940.
- Peacock M. A. a. Dadsen A. S. On rammelsbergite and pararammelsbergite distinct forms of nickel diarsenide. *Amer. Miner.*, v. 25, No. 9, 1940.
- Peacock M. A. a. Michener C. E. On rammelsbergite from Ontario. *Univ. Toronto Stud., Geol., ser.*, No. 42, 1939.
- Ramdohr P. Pararammelsbergite: old and new observations. *Univ. Toronto Stud., Geol. ser.*, No. 52, 1947.
- Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, *Akad. Verl.*, Berlin, 1955
- Short M. N. Microscopic determination of ore minerals. *U. S. Geol. Surv., Bull.* 914, 1948.
- Spence H. S. The pitchblende and silver discoveries of Great Bear Lake, Northwest Territories. *Canada Dept. Min., Min. Branch. Invest. Miner. Res. Min. Ind.*, 1931, Ottawa, 1932.
- Thomson E. Mineralographic notes on certain arsenides and sulpharsenides of cobalt, nickel and iron. *Univ. Toronto Stud., Geol., ser.* No. 20, 1925.
- Thomson E. A qualitative and quantitative determination of the ores of Cobalt, Ontario. *Econ. Geol.*, v. 25, 1930.

- Thomson E. Mineralogy of the Eldorado Mine, Great Bear Lake, N. W. T. Univ. Toronto Stud., Geol., ser., No. 32, 1932.
- Vigouroux E. Action de l'arsenic sur la nickel. Proc.-verb. seane. Soc. Sci. Phys. Nat. Bordeaux, 1907—1908a.
- Vigouroux E. Sur les arseniures de fer. Proc.-verb. seance Soc. Sci. Phys. Nat. Bordeaux, 1907—1908b.
- Vigouroux E. Action du trichlorure d'arsenic sur le arsenionickels. C. R., t. 147, 1908.
- Vollhardt G. Versuche über Speiskobalt. Zs. Krist., Bd. 14, 1888.
- Walker T. L. Arsenides from the silver veins of South Lorrain, Ontario. Univ. Toronto Stud., Geol. ser., № 20, 1925.
- Walker T. L. a. Parsons A. L. Rammelbergit from Cobalt, Ontario. Univ. Toronto Stud., Geol. ser., № 12, 1921.
- Walker T. L. a. Parsons A. L. Skutterudite and loellingite from la Rose Mine, Cobalt, Ontario. Univ. Toronto Stud., Geol. ser., № 17, 1924.
- Warren H. V. a. Thompson R. M. The mineralogy of Two Cobalt Occurences in British Columbia. Inst. Min. Met., Bull. 470, 1945.
- Zuckert R. Die Paragenesen von Gediegen Silber und Wismut mit Kobalt-Nickel-Kiesen und der Uranpecherzblende zu Skt. Joachimsthal im Böhmen. Mitt. Abt. Gest.-Erz-, Kohle- und Salzuntersuchungen, Nf. 1, Preuss Geol. Landesant, Berlin, 1926.