

А. А. ГОДОВИКОВ

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗОМОРФИЗМА
ДИАРСЕНИДОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Среди диарсенидов кобальта, никеля и железа в настоящее время различают четыре минерала: саффорит, лёллингит, раммельсбергит и парараммельсбергит. Первоначально предполагали, что между крайними членами этой группы имеется полная изоморфная смесимость, однако позднее, при изучении большого количества анализов диарсенидов, было установлено, что изоморфная смесимость между ними крайне ограничена и даже носит прерывистый характер. Наиболее полно этот вопрос был рассмотрен Холмсом (Holmes, 1947), а затем В. И. Михеевым (1952).

Холмс проводил исследование результатов преимущественно уже опубликованных химических анализов и не мог объяснить наблюдающихся случаев разрыва в изоморфных рядах. Так, и из его работы следует, что Fe и Co могут довольно широко замещать друг друга в ряду лёллингит — саффорит. В то же время их количество в никелевых диарсенидах — раммельсбергите и парараммельсбергите — крайне ограничено, примесь же никеля в минералах ряда лёллингит — саффорит обычно очень низка. Причины этого явления им не рассматриваются.

В. И. Михеев, располагая рядом химических анализов лёллингита и саффорита, в которых присутствовали в переменных количествах кобальт, никель и железо, и соответствующими этим образцам величинами параметров решетки, установил, что параметр c_0 закономерно увеличивается по мере повышения отношения $\frac{Co + Ni}{Fe}$ в минерале. Кроме того, он показал, что по мере увеличения параметра c_0 решетка минералов этой группы приближается к решетке раммельсбергита и к тетрагонализированной решетке парараммельсбергита.

Однако в распоряжении В. И. Михеева имелись преимущественно железистые члены ряда лёллингит — саффорит. Поэтому особый интерес представляло изучение богатых кобальтом минералов этой группы.

Для указанной цели были взяты два образца саффорита, химические анализы¹ которых помещены в табл. 1.

Этот же материал был подвергнут полуколичественному спектральному анализу (спектральная лаборатория кафедры минералогии геологического факультета МГУ, аналитик И. В. Розенберг), результаты которого приведены в табл. 2.

¹ Методика химического анализа описана ранее (Годовиков, Кудрякова, 1958).

Таблица 1

Химический состав сафлорита

Элементы	Обр. 3095		Обр. 3119	
	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество
Co	18,41	312	20,22	343
Ni	1,48	20	1,01	17
Fe	9,80	176	6,25	112
As	66,86	892	68,19	910
S	1,33	42	2,10	66
Sb	0,48	—	1,01	—
Bi	0,13	—	0,15	—
Cu	—	—	0,80	—
Нераствори- мый остаток	—	—	0,20	—
Сумма	98,19	—	99,07	—
Уд. вес	7,14		7,01	
As+S	1,84		2,07	
Co+Ni+Fe				
Аналитик	А. А. Годовников, А. Н. Букина		В. А. Кудрякова	

Таблица 2

Результаты спектрального анализа сафлорита

Элементы	Обр. 3095	Обр. 3119
Co	≥1,0	≥1,0
Ni	≥1,0	>1,0
Fe	>1,0	>1,0
As	>10,0	>10,0
Sb	~1,0	>1,0
Bi	0,1—1,0	0,1—1,0
Cu	0,1—1,0	0,1—1,0
Pb	Нет	0,1—1,0
Zn	»	≥1,0
Ag	0,01—0,1	0,01—0,1
Si	0,01—0,1	0,01—0,1
Al	0,05—0,5	Есть
Ca	0,005—0,05	0,005—0,05
Mg	0,01—0,1	0,01—0,1
Mn	0,01—0,1	0,01—0,1

Примечание. Sn, W, Mo, Au, Te, Nb, Ta, Tl, Ga, Ge, Cd, In, Sc, Be, Zr, Ti, Pt, Cr, V, Sr, Ba, P в обоих образцах не обнаружены.

Из приведенных данных видно, что по своему составу оба образца являются типичным саффоритом с очень высоким содержанием кобальта. Значительных количеств иных примесей, кроме определенных химическим анализом, в них не установлено.

Оба образца были тщательно изучены минераграфически и методом контактных отпечатков. В обоих случаях подтверждена их однородность.

Для обоих образцов были получены дебаграммы, отдельные линии которых проиндцированы по тому же методу, который использовал в своей работе В. И. Михеев. После второго индцирования было произведено окончательное определение параметров. Каждый параметр определяется как среднее арифметическое не менее чем из шести независимых результатов, полученных при решении соответствующих уравнений. Для определения параметров использовалась квадратичная формула, применяемая для вычисления параметров решетки ромбических кристаллов, так как согласно Пикоку (Peacock, 1944), саффорит является моноклинным минералом с прямоугольными осями.

Дебаграммы обоих образцов помещены, вместе с дебаграммами лёллингита и типичного саффорита В. И. Михеева, в табл. 3.

Сравнение показывает, что все четыре дебаграммы имеют много общего и, несомненно, характеризуют близость структур всех четырех образцов. На каждой из них имеется ряд интенсивных линий с близкими межплоскостными расстояниями, а иногда и с одинаковыми индексами. Это прежде всего относится к линиям, отраженным от плоской сетки с индексами (211) или (130). Во всех четырех образцах для этих линий характерно почти одинаковое значение d , изменяющееся от 1,85 до 1,86, и интенсивность в 10 баллов.

То же относится к интенсивным линиям (341), d которых изменяется от 1,056 до 1,047, а интенсивность достигает 8—10 баллов.

На всех дебаграммах имеются линии, соответствующие плоским сеткам (211) и (130), возникшие при отражении бета-лучей. Характерно, что эти линии также являются довольно интенсивными. Их интенсивность в одном образце — 2 балла, в двух — 3 балла, а в одном образце даже 4 балла.

Кроме указанных, имеется целый ряд других линий, совпадающих по интенсивностям и межплоскостным расстояниям, но отличающихся символами отражающих плоскостей. Характерно, что некоторые из них очень интенсивны. В качестве примера можно привести следующие линии, перечисление которых дается в порядке от лёллингита к наиболее богатому кобальтом саффориту: (421) — $d = 1,109$, интенсивность 9; (312) — $d = 1,1094$, интенсивность 10; (302) — $d = 1,115$, интенсивность 9; (340) — $d = 1,123$, интенсивность 7; (151) — $d = 1,077$, интенсивность 6; (151) — $d/\alpha = 1,0816$, интенсивность — 8; (151) — $d = 1,076$, интенсивность 8; (312) — $d = 1,072$, интенсивность 4.

Большое сходство между четырьмя дебаграммами видно также и на целом ряде других линий.

Однако наряду с большим сходством намечается и ряд различий. Так, в некоторых случаях по мере увеличения содержания кобальта, т. е. при переходе от лёллингита к богатому кобальтом саффориту, отдельные пары линий сливаются в одну, которая прослеживается до самого конца, или снова расщепляются, но уже с изменением индексов.

Примером линий первого типа могут служить линии (240) и (122) образца лёллингита и (240), (400) саффорита (обр. 50), которые затем сливаются в одну линию, имеющую индекс (202) в обр. 3095 и (141) в обр. 3119.

Дебаеграмма минералов группы лёллингита — саффорита

Лёллингит, по В. И. Михееву (обр. 143)				Саффорит, по В. И. Михееву (обр. 50)				Саффорит (обр. 3095)				Саффорит (обр. 3119)			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
020	1	2,975	2,697	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120β	3	(2,859)	2,592	120β	—	—	—	120β	2	(2,864)	2,596	101β	2	(2,917)	2,646
101β	2	(2,803)	2,540	101β	—	(2,843)	2,577	101β	1	(2,803)	2,541	120β	1	(2,805)	2,541
120	10	2,589	(2,347)	120	—	—	—	120	10	1,615	2,368	101	10	2,655	2,405
101	9	2,535	2,299	101	10	2,578	2,337	101	8	2,558	2,318	120	9	2,596	2,351
210	6	2,398	2,173	210	—	—	—	—	—	—	—	200	6	2,551	2,311
111	9	2,332	2,114	111	9	2,373	2,151	210	10	2,385	2,159	210	8	2,407	2,181
—	1/2	2,218	2,010	—	—	—	—	—	—	—	—	220β	1	(2,352)	2,131
021	1/2	2,083	1,888	—	—	—	—	—	—	—	—	?	1	2,191	1,985
211β	—	—	—	211β	—	—	—	211β	—	—	—	211β	—	—	—
130β	3	(2,035)	1,845	130β	4	(2,049)	1,857	130β	2	(2,046)	1,855	130β	3	(1,999)	1,811
220	4	1,962	1,778	220	—	—	—	—	—	—	—	030	4	1,956	1,772
121	3	1,924	1,744	121	5	1,952	1,769	220	1	1,963	1,779	220	3	1,927	1,746
211	—	—	—	211	—	—	—	211	—	—	—	211	—	—	—
130	10	1,846	1,673	130	10	1,859	1,685	130	10	1,860	1,687	130	10	1,860	1,685
221β	3	(1,797)	1,629	221β	3	(1,811)	1,641	310β	1	1,823	1,653	—	—	—	—
300	1	1,738	1,569	300	1	1,732	1,569	—	—	—	—	131 β	1	1,674	1,517
310	5	1,673	1,516	310	6	1,667	1,512	310	10	1,650	1,496	031	10	1,650	1,485
221	10	1,628	1,476	221	10	1,639	1,486	221	8	1,629	1,477	310	7	1,635	1,481
230	1	1,587	1,439	—	—	—	—	—	—	—	—	221	1	1,608	1,457
131	4	1,559	1,413	131	6	1,572	1,425	230	—	—	—	—	—	—	—
301	4	1,494	1,354	301	5	1,499	1,358	131	4	1,573	1,426	131	3	1,564	1,417

Лёмлингит, по В. И. Михееву (обр. 143)				Саффорит, по В. И. Михееву (обр. 50)			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>dβ</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>dβ</i>
002	}	1,448	1,313	002	5	1,484	1,364
311				3	1,431	1,297	
122	3	(1,393)	1,263	—	—	—	—
321	4	1,334	1,209	321	3	1,338	1,213
330	3	1,310	1,187	330	1	1,305	1,183
240	5	1,290	1,169	240	}	1,291	1,171
—	—	—	—	400			
122	7	1,263	1,145	122	3	1,273	1,154
212	5	1,242	1,126	212	3	1,268	1,150
—	—	—	—	312 β	3	1,223	1,109
222	3	1,169	1,059	—	—	—	—
150	}	(1,163)	1,054	341 β	4	(1,1652)	1,0562
341 β				3	1,1617	1,0529	
132	4	1,142	1,035	132	4	1,1617	1,0529
421	9	1,109	1,005	—	—	—	—
430	}	1,097	0,994	312	10	1,1094	1,0056
312				10	1,0816	0,9804	
151	6	1,077	0,977	151	8	1,0816	0,9804
341	10	1,056	0,957	341	10	1,0564	0,9576
042	3	1,0397	0,9423	—	—	—	—
142	2	1,0195	0,9241	—	—	—	—

Таблица 3 (продолжение)

78

Саффорит (обр. 3095)				Саффорит (обр. 3119)			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>ηβ</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>dβ</i>
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	231	2	1,372	1,253
321	1	1,331	1,207	041	3	1,329	1,204
022	2	1,313	1,191	022	2	1,304	1,181
202	2	1,277	1,158	141	4	1,275	1,155
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	410	4	1,238	1,121
302β	1	(1,231)	1,116	431β	2	1,214	1,100
—	—	—	—	241	2	1,186	1,074
—	—	—	—	222	4	1,153	1,045
—	—	—	—	—	—	—	—
302	9	1,115	1,010	340	7	1,123	1,017
421	8	1,099	0,9964	302	8	1,098	0,995
151	8	1,076	0,9755	312	4	1,072	0,971
341	8	1,050	0,9523	341	8	1,047	0,918
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

А. А. Годовицкая

Необходимо также отметить, что интенсивность линий в этом случае значительно уменьшается.

Ко второму типу относятся линии (120), (101) с интенсивностями, соответственно, 10 и 9 дебаеграммы лёллингита. В следующей дебаеграмме они сливаются в одну линию с интенсивностью 10, а затем вновь разделяются, причем первой идет уже линия (101) с интенсивностью 10, а затем линия (120) с интенсивностями 8 и 9. Подобная картина наблюдается на примере линий (210) и (111) (интенсивности, соответственно, 6 и 9) дебаеграммы лёллингита, которые в следующей дебаеграмме сливаются в одну линию (210), (111) с интенсивностью 9. В дебаеграмме обр. 3095 они также представлены одной линией (210) с интенсивностью 10, а в дебаеграмме обр. 3119 — уже двумя линиями (200) и (210) с интенсивностями 6 и 8.

То же отмечается и для линий лёллингита (421) с интенсивностью 9 и (430), (312) с интенсивностью 10, которые затем сливаются в одну линию (312) с интенсивностью 10. Однако далее эта линия вновь разделяется на линии (302) и (421) с интенсивностями 9 и 8 для обр. 3095 и на линии (340) и (302) с интенсивностями 7 и 8 для обр. 3119.

Необходимо отметить, что именно слияние пар линий (120), (101); (210), (111); (421), (430), (312) в одну В. И. Михеев рассматривал как характерную особенность дебаеграмм сафлоритового типа. Однако приведенные данные показывают, что подобный вывод неверен, так как подмеченное В. И. Михеевым слияние линий характерно только для богатого железом сафлорита и кобальтового лёллингита, у богатого же кобальтом сафлорита (обр. 3119) перечисленные линии после совпадения вновь расщепляются.

Таким образом, отсутствие названных выше дуплетов характеризует только богатый кобальтом лёллингит и железистый сафлорит и не может рассматриваться как характерная особенность дебаеграмм сафлоритового типа.

Для обоих исследованных образцов, как уже было сказано, удалось вычислить параметры элементарной ячейки. Они оказались отличными от тех параметров, которые были вычислены В. И. Михеевым для железистых членов этого ряда. При этом, как и следовало ожидать, наибольшие различия характерны для величины c_0 , которая в обр. 3095 достигает 2,93₇ кХ, а в образце 3119—2,86₀ кХ. Величины параметров решетки исследованных образцов вместе с характеристиками образцов В. И. Михеева приведены в табл. 4. В этой же таблице помещены основные данные, определяющие особенности химического состава каждого из образцов, а также измеренные удельные веса.

Из сопоставления величин параметров решетки видно, что параметр b_0 , как это в свою пору отметил В. И. Михеев, почти не меняется; параметр a_0 изменяется незакономерно, параметр же c_0 вначале увеличивается по мере повышения содержания кобальта в минерале, а затем уменьшается.

В. И. Михееву удалось установить, что величина c_0 прямо пропорциональна отношению $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$ в данном образце. Сказанное им наглядно было иллюстрировано графиком. Однако вычисленные по этому графику отношения $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$ из определенных величин c_0 наших образцов дали большие отклонения от тех величин, которые были вычислены на основании химических анализов. Так, из графика указанное отношение для обр. 3095 должно равняться 0,24, а для обр. 3119—0,00, тогда как в действительности оно равно, соответственно, 1,89 и 3,22. В то же время определение из графика параметров c_0 по известным отношениям $\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$ дало для

Таблица 4

Зависимость параметров решетки диярсенидов от химического состава

Показатели	Обр. 143	Обр. 486	Обр. 49	Обр. 520	Обр. 519	Обр. 50	Обр. 3095	Обр. 3119	
$\frac{\text{Co} + \text{Ni}}{\text{Fe}}$	0,029	0,047	0,139	0,306	0,296	0,506	1,894	3,219	
$\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}}$	1,82	1,85	2,01	2,08	1,78	1,88	1,84	2,07	
$\frac{\text{S}}{\text{As}}$	0,097	0,032	0,070	0,084	0,031	0,020	0,046	0,072	
Размеры элементарной ячейки	$a_0 \text{ кХ}$	5,22 ₇₊₄	5,27 ₄₊₄	5,26 ₀₊₇	5,20 ₃₊₁₃	5,23 ₀₊₈	5,17 ₂₊₇	5,13 ₀	5,06 ₄
	$b_0 \text{ кХ}$	5,95 ₉₊₈	5,95 ₅₊₅	5,95 ₂₊₈	5,92 ₆₊₉	5,94 ₈₊₈	5,96 ₀₊₆	5,98 ₃	6,04 ₄
	$c_0 \text{ кХ}$	2,89 ₄₊₁	2,90 ₃₊₂	2,91 ₀₊₄	2,94 ₃₊₃	2,95 ₀₊₆	2,98 ₀₊₃	2,93 ₇	2,86 ₀
Удельный вес (измер.)	—	—	6,94	7,00	7,03	7,0	7,14	7,01	

Примечание. Образцы 143, 486, 49, 520, 519, 50 взяты из работы В. И. Михеева (1952).

обр. 3095 величину 3,25, а для обр. 3119—3,49 кХ против определенных опытным путем 2,93₇ и 2,86₀ кХ. Таким образом, в обоих случаях получаются очень большие расхождения. Следовательно, зависимость, найденная В. И. Михеевым, носит не общий, а частный характер и выдерживается только для некоторых видов лёллингита, в том числе и для лёллингита, обогащенного кобальтом.

Сказанное наглядно иллюстрируется графически (рис. 1). На рисунке показана зависимость, найденная В. И. Михеевым, и нанесены точки, соответствующие обр. 3095 и 3119.

Для установления границ распространения указанной закономерности была произведена попытка выяснить закономерность изменения содержания отдельных элементов в исследуемом ряду минералов. При этом основное внимание было обращено на изменение содержания никеля по мере увеличения в минерале количества кобальта.

С этой целью были использованы сводки химических анализов высших арсенидов кобальта, никеля и железа, опубликованные Холмсом (1947) и В. И. Михеевым (1952), а также результаты химических анализов, приведенные в работе В. И. Михеева для исследованных им образцов, и химические анализы обр. 3095 и 3119.

Использованные материалы показывают, что 45 химических анализов лёллингита не обнаружили в нем ни кобальта, ни никеля, в восьми анализах установлен кобальт (от 0,5 до 22% от суммы атомов кобальта и железа), но нет никеля, в десяти анализах сафлорита содержание кобальта изменяется от 33 до 82% от суммы атомов железа и кобальта, тогда как никель в них отсутствует.

Таким образом, большое число исследованных образцов лёллингита совершенно не содержит ни кобальта, ни никеля. Для сафлорита с наиболее высоким содержанием кобальта также характерно отсутствие никеля.

Известны также шесть анализов так называемого никелевого лёллингита. Это название Холмс (1947) предложил для минерала, именованного ранее чатамитом. В их составе одновременно обнаружены кобальт, никель и железо. Однако принадлежность их к лёллингиту недостаточно твердо установлена, тем более, что отношение $\frac{As + S}{Co + Ni + Fe}$ в некоторых из них довольно высокое. Скорее всего, эти анализы соответствуют образцам

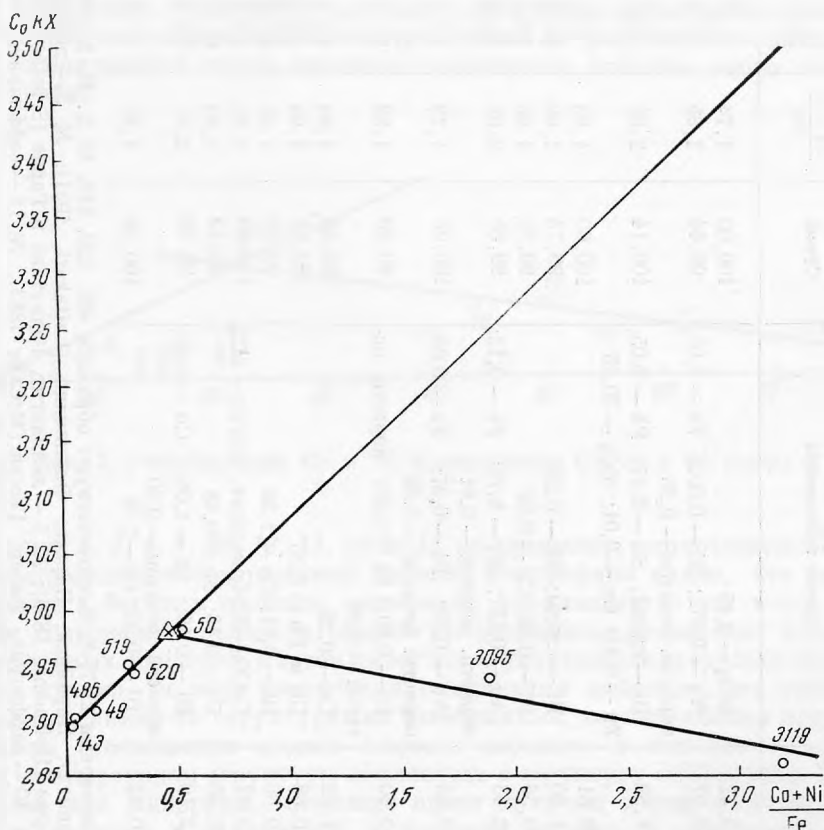


Рис. 1. График зависимости параметра решетки C_0 от величины отношения $\frac{Co+Ni}{Fe}$

не однородным, а состоящим из смеси нескольких минералов. Ввиду недостаточной надежности эти анализы из дальнейшего рассмотрения исключаются.

Кроме перечисленных, имеются 16 анализов лёллингита и сафлорита, в которых одновременно обнаружены, помимо железа, кобальт и никель. Эти анализы сведены в табл. 5. Для каждого из образцов в таблице даны также величины $\frac{As + S}{Me}$, где $Me = Fe + Co + Ni$, и отношения $Co : Ni : Fe$.

Закономерность распределения кобальта и никеля в отдельных образцах легко выявляется на графике, в котором по оси абсцисс отложено содержание кобальта, а по оси ординат — содержание никеля в % от суммы железа, кобальта и никеля (рис. 2) Из графика видно, что основная

Результаты анализа лёллингита и сафлорита

Таблица 5

№ п/п	Содержание в вес. %					Прочие компоненты	Сумма	As + S Me	Co : Ni : Fe		
	Co	Ni	Fe	As	S				Co	Ni	Fe
1	1,22	0,29	28,95	63,08	3,42	SiO ₂ — 0,45	100,00	1,74	3,8	0,9	95,3
2	1,32	0,02	27,50	69,60	0,97	Au — 0,072; Bi — 0,005; Fe — 0,03; нераств. остаток — 0,20	99,64	1,85	4,6	0,1	95,3
3	0,93	0,75	17,78	47,99	1,89	Bi — следы; Sb — 0,47; Pb — 0,05; Zn — 0,12; Cu — 0,01; SiO ₂ — 30,15	100,14	2,02	4,6	3,7	91,7
4	2,88	0,79	24,67	70,85	0,81		100,00	1,93	9,7	2,7	87,6
5	4,13	0,20	23,75	70,16	1,20	Bi — следы; Sb — 0,29	99,73	1,96	14,0	0,7	85,3
6	4,37	0,21	22,96	71,18	0,56	Bi — 0,08; Cu — 0,39	99,75	1,96	15,1	0,8	84,1
7	5,97	0,67	20,77	67,56	2,43	As — 0,221; Bi — 0,70; Fe — 0,13; нераств. остаток — 0,91	99,35	2,08	20,9	2,5	76,6
8	6,50	0,59	22,68	68,47	0,89	Au — 0,09; Bi — 0,37; Fe — 0,08; нераств. остаток — 0,38	100,03	1,78	21,0	1,9	77,9
9	6,70	3,10	18,40	68,50	0,60	Bi — 0,80; Fe — 0,20; нераств. ос- таток — 0,90	99,20	1,88	22,9	10,7	66,4
10	13,29	1,90	14,56	69,12	1,32	Cu — 0,26	100,45	1,84	43,5	6,2	50,3
11	12,99	0,20	15,28	71,13	0,68	Cu и Pb — 0,33	100,61	1,94	44,3	0,7	55,0
12	13,95	1,79	11,71	70,37	0,66	Bi — 0,01; Cu — 1,39	99,68	1,93	49,6	6,4	44,0
13	14,88	1,12	11,14	64,06	0,57	CaCO ₃ — 6,34; нераств. остаток — 2,22	100,33	1,85	53,6	4,0	42,4
14	18,41	1,18	9,80	66,86	1,33	Bi — 0,13; Sb — 0,48	98,19	1,84	61,5	4,0	34,5
15	20,22	1,01	6,25	68,19	2,10	Bi — 0,15; Sb — 1,01; Cu — 0,80; нераств. остаток — 0,20	99,33	2,07	72,7	3,6	23,7
16	22,11	1,58	4,63	69,53	0,32	Bi — 0,33; Cu — 1,78	100,28	1,81	77,4	5,5	17,1

Примечания 1. Образцы с порядковыми номерами 2, 7, 8, 9 соответствуют образцам 486, 520, 519, 50 В. И. Михеева (1952); с номерами 14 и 15 — образцам 3095 и 3119; № 1 — лёллингит, Парайнен, Паргас, Финляндия (Laitakari, 1921); № 3 — лёллингит, Иоахимсталль (Zuchert, 1926); № 4 — лёллингит, Гальвей, Онтарио (Hoffmann, 1895); № 5 — лёллингит, Радауталь в Гарце (Scheibe, 1900); № 6 — лёллингит, Теокалли, Гуннисон (Hillebrand, 1884); № 10 — сафлорит, Бибер, Гессен (McCaу, 1883); № 11 — сафлорит, Нордмаркен, Швеция (Sjögren, 1894 — 1895); № 12 — сафлорит, Шнесберг, Саксония (Hoffmann, 1832); № 13 — сафлорит, жила Стандарт, Орегон (Miller, 1905); № 16 — сафлорит, Рейнердау, Вюртемберг (Sandberger, 1868). 2. Помещены анализы только тех минералов, в которых установлены Co и Ni.

масса точек группируется около двух взаимно пересекающихся прямых. Левая из них, соответствующая образцам лёллингита, наиболее богатым никелем, объединяет точки 1, 3, 4 и 9. Правая, соответствующая богатым никелем образцам саффорита, объединяет точки 9, 10, 12, 13, 14 и 15. Таким образом, девять из шестнадцати анализов показывают, что точки находятся вблизи указанных прямых. Точки 2, 5, 6, 7, 8 и 11, очевидно, соответствуют минералам, бедным никелем, т. е. таким, в которых количество никеля не достигает предельно допустимой величины, зависящей от содержания кобальта. Точка 16 расположена выше прямой, соединяющей точки анализов саффорита; причина этого отклонения неясна.

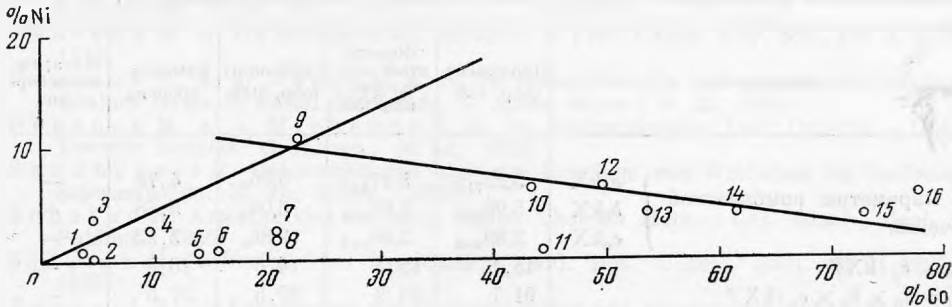


Рис. 2. Распределение Co и Ni в диарсенидах Co, Ni и Fe (табл. 5)

Точки 1, 3, 4, 9, 10, 12, 13, 14 и 15, по-видимому, соответствуют образцам с предельным содержанием никеля. Из графика видно, что это содержание в богатых железом минералах увеличивается по мере повышения содержания кобальта. Однако это увеличение происходит только до определенных пределов, а затем имеет место уменьшение предельного содержания никеля по мере увеличения содержания кобальта, что очевидно, связано с какими-то структурными изменениями, возникающими при определенном соотношении атомов железа, кобальта и никеля, и, скорее всего, — с переходом структуры лёллингита в структуру саффорита. Таким образом, все минералы, лежащие влево от точки пересечения прямых, следует относить к лёллингиту, а лежащие вправо — к саффориту.

С этим же, очевидно, связано изменение зависимости параметра s_0 от состава, о чем говорилось выше. Для установления характера этой зависимости необходимо, помимо двух точек, имевшихся в нашем распоряжении для обр. 3095 и 3119, найти на графике третью точку. Ею, по-видимому, может быть точка перегиба зависимости содержания никеля от содержания кобальта, определенная из графика рис. 2. Она соответствует минералу с содержанием кобальта около 22%, никеля около 10%, железа — 68%. Отношение $\frac{Co + Ni}{Fe}$ для нее равно 0,47. По этому отношению можно найти третью точку на графике зависимости s_0 от состава, показанном на рис. 1 (эта точка обведена треугольником). Проведя прямую, соединяющую ее с обр. 3095 и 3119, мы обнаруживаем, что на нее попадает также обр. 50. Таким образом, найденная прямая должна соответствовать новой зависимости s_0 от состава для собственно саффорита.

С переходом структуры лёллингита в структуру саффорита происходит уменьшение симметричности постройке, с чем, по-видимому, и связано дальнейшее уменьшение роли никеля, так как диарсениды

никеля — ромбические раммельсбергит и парараммельсбергит — более близки к лёллингиту. В то же время, по мере увеличения c_0 в лёллингитах, минералы, как это показал В. И. Михеев, становятся более близкими к раммельсбергиту и парараммельсбергиту, с чем и связано одновременное увеличение содержания никеля в образцах. Однако в саффорите по мере увеличения содержания кобальта параметр c_0 уменьшается, вследствие чего структура его все больше отклоняется от структуры раммельсбергита и парараммельсбергита и одновременно уменьшается содержание никеля в богатых кобальтом образцах саффорита.

Таблица 6

Сопоставление параметров и объемов элементарных ячеек диарсенидов Co, Ni и Fe

Показатели	Лёллингит (обр. 143)	Железистый саффорит (обр. 50)	Саффорит (обр. 3119)	Раммельсбергит	Парараммельсбергит	
Параметры ромбической ячейки	$a_0 kX$	5,22 ₇₊₄	5,17 ₂₊₇	5,06 ₄	4,78	—
	$b_0 kX$	5,95 ₉₊₈	5,96 ₀₊₆	6,04 ₄	5,78	—
	$c_0 kX$	2,89 ₄₊₄	2,98 ₀₊₈	2,86 ₀	3,53	—
$a_0 \times c_0 (kX)^2$	15,1	15,4	14,5	16,9	—	
$V = a_0 \times b_0 \times c_0 (kX)^3$	91,7	91,9	87,5	97,5	—	
Параметры тетрагонализированной ячейки (для парараммельсбергита приведены параметры ромбической ячейки)	$a_0' kX$	5,96	5,96	6,04	—	5,74
	$b_0' kX$	5,96	5,96	6,04	—	5,81
	$c_0' kX$	10,10	10,32	9,96	—	21,405
V'	358,8	366,6	364,4	—	380,3	

Примечание. Образцы 143, 50 взяты из работы В. Д. Михеева (1952); образец раммельсбергита — из работы Пикока и Дедсона (1940), причем произведено изменение установки по Бюргеру (1937); образец парараммельсбергита — из работы Пикока и Михенера (1939).

Для иллюстрации в табл. 6 сопоставлены параметры и объемы элементарных ячеек лёллингита (обр. 143), богатого никелем и железом саффорита (обр. 50), богатого кобальтом саффорита (обр. 3119) и раммельсбергита, а также параметры и объемы ячейки парараммельсбергита.

Таким образом, особенности изоморфного замещения никелем кобальта и железа в минералах ряда лёллингит — саффорит связаны с особенностями структуры веществ, образующих изоморфную смесь.

Описанные закономерности изменения химического состава и параметра c_0 минералов ряда лёллингит — саффорит позволяют наметить границу между лёллингитом и саффоритом по химическому составу. В качестве крайнего железистого представителя саффорита можно считать саффорит В. И. Михеева (обр. 50). При незначительном увеличении в его составе количества железа получался бы уже не саффорит, а лёллингит.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Годовиков А. А., Кудрякова В. А. О некоторых особенностях процесса окисления шмальтин-хлоантита. — Изв. АН СССР, серия геол., № 10, 1958.
 Михеев В. И. Рентгенометрическое исследование естественных три- и диарсенидов. В сб.: «Кристаллография». М.—Л., Углетехиздат, 1952.

- B u e r g e r M. J. A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing.— Amer. Miner., v. 22, № 1, 1937.
- H i l l e b r a n d W. F. On an interesting variety of löllingite and other minerals.— Amer. J. Sci., 3d ser., v. 27, 1884.
- H o f f m a n n E. Über die in der Natur vorkommenden Verbindungen des Arsens mit Metallen.— Pogg. Ann., Bd. 25, 1832.
- H o f f m a n n G. C. Cobaltiferous löllingite.— Canad. Geol. Survey, Ann. Rept., v. 6, 1895 (no R. J. Holmes).
- H o l m e s R. J. Higher mineral arsenides of cobalt, nickel and iron.— Geol. Soc. Amer., Bull. 58, № 4, 1947.
- L a i t a k a r i A. Petrographie und Mineralogie des Kalksteinlagerstätten von Parainen (Pargas).— Commis. Géol. Finlande, Bull. 54, 1921 (no R. J. Holmes).
- M c C a y L. W. Beitrag zur Kenntniss der Kobalt-, Nickel- und Eisenkiese (Ref.).— Zs. Krist., Bd. 9, 1883.
- M i l l e r W. G. The cobalt-nickel arsenides and silver deposits of Temiskaming.— Ontario Bur. Mines, Ann. Rept. 14, Pt. 2, 1905 (no R. J. Holmes).
- P e a c o c k M. A. On löllingite and safflorite.— Proc. Canad. Roy. Soc., ser. 3, v. 38, 1944.
- P e a c o c k M. A. a. D a d s o n A. S. On rammelsbergite and pararammelsbergite— distinct forms of nickel diarsenide. — Amer. Miner., v. 25, 1940.
- P e a c o c k M. A. a. M i c h e n e r C. E. On rammelsbergite from Ontario.— Univ. Toronto Studies, Geol. ser., № 42, 1939.
- S a n d b e r g e r F. Untersuchungen über die Erzgänge von Wittichen im badischen Schwarzwalde. N. Jb. Miner., 1868.
- S c h e i b e R. Arsenikalkies aus dem Radau Thal im Harz.— Cbl. Miner., Geol. u. Paläont., 1900.
- S j ö g r e n H. Safflorite from Nordmark.— Geol. Inst. Upsala, Bull. № 2, 1894—1895.
- Z u c h e r t R. Die Paragenesen von Gediengen Silber und Wismut mit Kobalt-Nickelkiesen und der Uranpechblende zu Skt. Joachimsthal in Böhmen.— Mitt., Abt. Gest.,-Erz-, Kohle- und Salz-Untersuchungen, Hf. 1, 1926.