

Г. А. КРУТОВ

МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ ЭРИТРИН
В СЕРПЕНТИНИТАХ ЮЖНОГО УРАЛА
И НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СОСТАВА
МИНЕРАЛОВ РЯДА ЭРИТРИН — АННАБЕРГИТ

Проявления мышьяково-кобальтовой минерализации среди серпентинитов Халиловского района на Южном Урале впервые были кратко описаны в заметке А. Л. Воробьева (1929). При предварительном обследовании отмечено присутствие эритрина, «черного землистого кобальта» и в качестве первичного минерала — шпейсового кобальта (шмальтина), обнаруженного в форме гнездообразных вкрапленников. В той же заметке приведены результаты химического анализа эритрина, отобранного из корочек, покрывающих серпентиниты, содержащие вкрапленное оруденение.

Позднее, при специальных исследованиях (Крутов и Петрова, 1956), первичный минерал был точно диагностирован как сульфоарсенид кобальта — кобальтин, показавший, однако, необычно высокое для этого минерала содержание никеля, с отношением атомных количеств кобальта, никеля и железа, равным 75 : 15 : 10, вместо нормальных отношений, не превышающих по никелю 5% суммы всех трех элементов. В связи со специфической обстановкой мышьяково-кобальтовой минерализации среди обогащенных никелем и кобальтом ультраосновных пород высказано обоснованное рядом аналогичных примеров предположение об образовании кобальтина в результате воздействия мышьяксодержащих гидротермальных растворов на серпентиниты по зонам их нарушений. Значительное увеличение концентрации кобальта по сравнению с никелем (примерно в 150 раз от средних отношений — около 1:30 в серпентинитах до 5:1 в составе кобальтина) объясняется повышенным химическим сродством кобальта к мышьяку при высокотемпературных гидротермальных процессах. Понижение температуры растворов, наоборот, приводит к постепенной возрастающей роли никеля, что и наблюдалось в развитии по периферии кристаллов кобальтина хорошо выраженных зон, обогащенных никелем и содержащих мелкие обособленные выделения никелина.

Свособразная обстановка приуроченности минерализации к ультраосновным породам представляла интерес также и по условиям образования продуктов окисления, возникающих при одновременно идущем выветривании серпентинитов. В связи с этим был произведен химический анализ эритрина, определены его важнейшие оптические свойства и,

кроме того, выяснен средний химический и минеральный состав подвергшихся окислению оруденелых серпентинитов.

Как наиболее распространенный минерал окисленных рудных выходов эритрин наблюдается обычно в тонких пленках и корочках поперечно-слоистого строения, покрывающих неровные поверхности брекчированных и развальцованных серпентинитов. Довольно часто он обнаруживается на корочках серпофита и так же, как и серпофит, растерт по широко распространенным зеркалам скольжения. В трещинках с более свободной циркуляцией поверхностных вод с эритрином, имеющим здесь светлую розовую окраску порошковатых агрегатов, нередко ассоциируется гетерогенит в форме мелких округлых пятен или корочек, заполняющих трещинки толщиной 2—3 мм. При этом часто гетерогенит, как более поздний продукт окисления, обособлен и не обнаруживает вовсе видимых примесей эритрина. Местами, чаще в ассоциации с гетерогенитом, видны налеты бурого железняка, очень редко — хризоколлы и карбонатов меди. Под микроскопом эритрин наблюдается только в участках серпентинитов, содержащих вкрапления кобальтина или мельчайшие не полностью разложенные остатки этого минерала. Максимальное расстояние его от первичных рудных вкраплений не превышает 0,5 м.

Материал для вновь произведенного анализа эритрина был отобран из корочек на рудных штуфах, измельчен и тщательно очищен от посторонних примесей под бинокулярной лупой. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа эритрина *

Компоненты	Вес. %	Молекул. колич.	Серпофит	Эритрин	Кратные
SiO ₂	1,54	26	26		
Al ₂ O ₃	0,12	1			
Fe ₂ O ₃	0,52	3			
MgO	6,82	169	39	130	3
CoO	22,53	301		301	
NiO	4,91	66		66	
MnO	0,14	2			
CuO	0,16	2			
CaO	0,16	3			
H ₂ O ⁺	23,47	1304	26	1278	7,7
H ₂ O ⁻	1,04	58			
CO ₂	0,00	—			
SO ₃	0,03	—			
As ₂ O ₅	38,23	166		166	1
С у м м а	99,67				

* Лаборатория ВИМС; аналитик М. В. Кухарчик.

Для состава анализированного материала характерно высокое содержание окиси магния, которая, судя по микроскопическим исследованиям, может быть связана только с серпофитом и с эритрином, так как ни в зональности эритрина, ни каких-либо других форм обособления магнетитовых арсенатов не наблюдалось. При исключении небольшой примеси

серпифита по содержанию кремнекислоты, молекулярные отношения, отвечающие уже составу магнезиального эритрина, вполне удовлетворительны.

Оптические константы заметно отличаются от обычного эритрина: $N_g = 1,672 \pm 0,002$; $N_m = 1,640 \pm 0,002$ (N_p не определен); cN_g колеблется в пределах $35-40^\circ$; таким образом, показатели преломления ниже, а углы погасания на спайных пластинках (010) выше. Абсорбция $N_g > N_m$ (красновато-розовый и светло-розовый). Указанные отличия следует связывать, по-видимому, в основном с влиянием изоморфных примесей магния и, частично, никеля.

Дебаеграмма магнезиального эритрина заметно не отличается от дебаеграммы чисто кобальтового эритрина Дашкесанского месторождения (А. Н. Лямина, лаборатория ВИМС).

Ранее выполненный анализ эритрина (Воробьев, 1929) показал следующий состав: $SiO_2 - 1,75$; $Fe_2O_3 - 1,72$; $MgO - 1,38$; $CoO - 29,75$; $NiO - 7,72$; $CaO - 0,28$; $H_2O - 27,07$; $As_2O_5 - 29,79$; сумма — 99,46%. Достоверность этого анализа и чистота отобранного материала вызывает большие сомнения вследствие резко пониженного содержания As_2O_5 (возможно, в результате примесей гетерогенита), повышенного содержания H_2O и суммы $CoO + NiO$. При исключении примесей по содержанию кремнекислоты окись магния целиком отходит в состав серпентина. Однако дальнейшие пересчеты дают совершенно неудовлетворительные отношения главных компонентов.

Как уже отмечено, в более крупных трещинках оруденелого серпентинита в ассоциации с эритрином (или без этого минерала в случае полного окисления) довольно часто наблюдаются пятна и корочки гетерогенита, дающего хорошую качественную реакцию на кобальт. Отношения между эритрином и гетерогенитом указывают на более позднее образование последнего. Цвет гетерогенита черный, черта буроватая, темно-коричневая, твердость 2,5—3.

Неполный химический анализ гетерогенита, отобранного из корочек на штуфах, показал следующие результаты: $CoO - 40,58$; $NiO - 3,50$; $Fe_2O_3 - 2,91$; $MnO - 0,96$; $CuO - 0,37$; $As_2O_5 - 5,75$; $SO_3 - 0,82$; $H_2O - 5,78\%$ (лаборатория ВИМС; аналитик Н. К. Кускова).

Несмотря на тщательность отборки возможно более чистого материала под бинокулярной лупой, анализированный материал содержал, вероятно, не менее 20—25% примесей эритрина, гидроокислов железа и марганца, кремнекислоты и других остаточных продуктов выветривания, а также примесей, адсорбированных высокодисперсным веществом минерала. Характерно все же резкое, более чем вдвое увеличенное отношение кобальта к никелю по сравнению с составом эритрина (примерно от 5:1 до 12:1), вследствие рассеяния двухвалентного никеля и относительного накопления кобальта в трехвалентной форме. Увеличиваются также примеси гидроокислов железа и особенно марганца, тесно связанного с трехвалентным кобальтом.

Представление об общих особенностях химического и минерального состава окисленных выходов дает анализ средней пробы, взятой бороздой $10 \times 5 \times 32$ см в штольнеобразной выработке 1940 г. (табл. 2).

Приведенные данные показывают значительную степень окисления, демонстрируя в то же время относительно простой минеральный состав продуктов разложения, согласующийся с макро- и микроскопическими наблюдениями. При пересчете анализа на минеральные компоненты с учетом имеющегося определения сульфидной серы, количество неразложившего кобальтина, соответствующего составу реального минерала

Таблица 2

Результаты химического анализа аподунитового серпентинита с окисленными и первичными минералами кобальта *

Компоненты	Вес. %	Компоненты	Вес. %
SiO ₂	31,92	Na ₂ O + K ₂ O	0,09
TiO ₂	Следы	H ₂ O ⁺	12,72
Al ₂ O ₃	2,85	H ₂ O ⁻	0,67
Fe ₂ O ₃	4,38	O ₂	0,00
Cr ₂ O ₃	1,32	CO ₂	0,15
P ₂ O ₅	0,00	As ₂ O ₅	6,95
FeO	1,86	S	0,71
CoO	5,87		
NiO	1,21		101,05
MgO	30,05		
MnO	0,11	-O = As	-1,23
CuO	0,19		
CaO	0,00	С у м м а	99,82

* Лаборатория ВИМС, аналитик А. П. Бочарова.

(Крутов и Петрова, 1956), устанавливается в 3,66%. Это позволяет исключить из суммы анализа 1,23% кислорода, не связанного с кобальтом, никелем, железом и мышьяком в составе кобальтина.

Дальнейшие пересчеты дают вполне удовлетворительные результаты по определению весовых содержаний эритрина, гетерогенита, серпентинита и небольших примесей других минералов. Их количественные соотношения характеризуются следующими цифрами (в %, приблизительно):

М и н е р а л ы

Серпентин (включая небольшие количества асбеста, талька, хлорита и серпофита) . . .	75
Хромшпинелиды	2
Магнетит и гидроокислы железа	5
Кобальтин	3,5
Эритрин	11
Гетерогенит	3
Хризоколла, малахит, азурит и карбонаты магния	0,5
	<hr/> 100,0

Судя по результатам химического анализа и произведенным пересчетам, для зоны окисления кобальтиновых линз, лишенных примесей сульфидов, характерны: 1) полный вынос сульфатных соединений, появление которых можно было бы связывать с разложением кобальтина; 2) значительное распространение эритрина, сопровождаемого гетерогенитом; 3) очень слабое развитие карбонатов кальция, магния и меди. Все это свидетельствует, с одной стороны, о специфическом мономинеральном (кобальтиновом) составе первичного мышьякового оруденения, типичного для зоны нарушений контакта серпентинитов с вмещающими поро-

дами, и, с другой стороны, подтверждает уже высказанное соображение о длительном характере вторичных изменений с переходом к проявлению поздних стадий развития зоны окисления.

Образование магнезиального эритрина можно связывать как с начальными, так и со средними стадиями процесса окисления в обстановке хотя и колеблющихся, но достаточно высоких концентраций никеля и магния в поверхностных растворах. При этом поступление в растворы мышьяковой кислоты протекало не только в результате разложения кобальтина; дополнительные ее порции освобождались также в процессе дальнейшего окисления эритрина с переходом в соединения типа гетерогенита.

Следует, наконец, отметить отсутствие в зоне окисления гидросиликатов магния и никеля, других вторичных гидросиликатов и опала, несмотря на поступление в поверхностные растворы значительных количеств кремнекислоты.

Отношения между многочисленными представителями ряда эритрин-аннабергит, нередко содержащих колеблющиеся примеси двухвалентного железа, цинка, магния, реже — кальция и меди, изучены недостаточно. В имеющейся литературе можно встретить самые разнообразные предположения о наличии изоморфных серий, связывающих между собой конечные члены группы. Среди таких серий, кроме эритрина и аннабергита, указываются эритрин — кёттигит, аннабергит — хёрнезит, эритрин — лавендулан, иногда — промежуточные члены возможных серий: эритрин — симплезит, аннабергит — дюджонит и некоторые другие. Однако на основании химических анализов и данных об изменениях физических свойств (правда, еще далеко не полных) можно утверждать, что пределы изоморфных отношений ограничены и что непрерывных серий природных арсенатов, по-видимому, не существует.

Химические анализы минералов ряда эритрин — аннабергит и в том числе описанного выше магнезиального эритрина, приведены в табл. 3. Из известных в настоящее время анализов опущены только три старых (1843 года) анализа аннабергита из месторождения Шнееберг в Саксонии (Doelter, 1918), а также часть анализов эритрина и аннабергита из месторождений СССР и района Кобальт (Онтарио), повторяющих обычные отношения главных компонентов и примесей.

Как видно из данных таблицы, при весьма различных содержаниях CoO и NiO как в эритрине, так и в аннабергите, обнаруживаются примеси FeO , более часто MgO , в отдельных случаях значительные количества ZnO , иногда CaO , редко CuO . При недостаточной чистоте анализированного материала, часть примесей может быть связана с сопровождающими минералами (силикатами, карбонатами, сульфатами и прочими). Однако более значительные количества перечисленных окислов в тех случаях, когда посторонние соединения не обнаруживаются или могут быть исключены в результате соответствующих пересчетов, должны рассматриваться как примеси вполне закономерные.

Табл. 3 показывает также, что соотношения между главными компонентами — суммой окислов двухвалентных металлов, пятиокисью мышьяка и водой — остаются в общем близкими к нормальному с пределами отклонений, допустимыми для анализов реальных природных продуктов. К превышающим эти нормы могут быть отнесены только анализы кабрерита из Испании и Греции (№ 16, 17, 20, 21) с повышенным содержанием As_2O_5 , воды и, особенно, анализ из месторождений Чили (№ 23, выполненный в 1863 г.) с максимально высоким содержанием тех же компонентов.

Данные химического анализа илов

№ анализа	Месторождение	Автор и год анализа	Данные химического анализа								илов
			CoO	NiO	FeO	ZnO	MgO	CaO	CuO	As ₂ O ₃	
1	Шнееберг, Саксония	Керстен, 1893	36,52	—	1,01	—	—	—	—	38,43	24
2	То же	То же	33,42	—	4,01	—	—	—	—	38,30	24
3	» »	» »	29,19	—	8,00	—	—	—	—	38,10	23
4	Кобальт, Онтарио	Валькер и Парсонс, 1924	34,11	0,52	1,49	—	—	—	0,89	37,86	24
5	Виттихен, Шварцвальд	Петерсен, 1868	30,36	3,71	3,04	—	—	—	—	38,10	(24)
6	Ишкинино, Ю. Урал	Крутов, 1941	22,53	4,91	—	—	6,82	0,16	0,16	38,23	23 iO ₂ Fe ₂ O ₃ H ₂ C
7	Шнееберг, Саксония	Кёттиг, 1849	6,91	2,00	—	30,52	—	сл.	—	(37,17)	23
8	Яхимов, Чехословакия	Раммельсберг, 1875	23,75	11,26	3,51	—	—	0,42	—	36,42	23
9	Тува	Маркина и др., 1952	19,99	14,67	—	—	0,00	0,45	—	38,18	23 Fe ₂ C
10	Чимбастау, Казахстан	Крутов, 1939	17,93	13,33	—	—	—	—	0,96	—	—
11	Кобальт, Онтарио	Валькер и Парсонс, 1924	16,33	17,37	1,13	—	0,50	—	0,27	38,13	22 SiO ₂
12	Арбурезе, Сардиния	Розетти, 1942	11,97	17,23	—	8,54	—	—	—	34,63	22
13	То же	То же	7,23	28,40	—	—	2,47	—	—	35,18	23
14	Кобальт, Онтарио	Валькер и Парсонс, 1924	6,43	29,30	0,30	—	1,12	0,84	—	38,31	24
15	То же	То же	3,40	33,82	0,56	—	0,21	—	—	37,25	24
16	Сьерра Кабрера, Испания	Фербер, 1863	4,06	20,01	—	—	9,29	—	—	42,37	25
17	То же	Френцель, 1874	1,49	25,03	—	—	6,94	—	—	41,42	25
18	Тува	Маркина и др., 1952	0,90	25,82	—	—	4,24	1,39	—	39,00	24 SiC
19	Сильвер Клифф, Колорадо	Джент, 1855	0,50	32,64	—	—	3,74	3,51	—	36,64	23
20	Лауриум, Греция	Дамур, 1878	сл.	28,72	2,01	—	4,64	—	—	41,40	23
21	То же	Закс, 1906	сл.	26,97	1,10	—	6,16	—	—	40,45	25
22	Пибл Майн, Шотландия	Хиддл, 1889	0,76	25,01	—	—	—	9,32	—	39,33	25
23	Атакама, Чили	Форбез, 1863	9,24	19,71	—	—	—	—	—	44,05	26

Таблица 3

Валов ряда эритрин—аннабергит

Раавные	Сумма	Уд. вес	Отношения (мол. %)					Примечания
			CoO : NiO	FeO : Σ RO	ZnO : Σ RO	MgO : Σ RO	CaO : Σ RO	
—	100,06	—	100	3 : 97	—	—	—	—
—	99,81	—	100	11 : 89	—	—	—	—
—	99,19	—	100	22 : 78	—	—	—	—
SiO ₂ 1,28	100,34	—	98 : 2	4 : 96	—	—	—	—
—	(100,00)	—	89 : 11	8 : 92	—	—	—	—
SiO ₂ 1,54; Al ₂ O ₃ 0,12; Fe ₂ O ₃ 0,52; MnO 0,14; H ₂ O 1,04; SO ₃ 0,03	99,67	—	82 : 18	—	—	26 : 74	—	За выч. MgO по SiO ₂
—	(100,00)	—	77 : 23	—	76 : 24	—	—	«Кеттигит»
SO ₃ 0,86	99,74	—	68 : 32	9 : 91	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ 0,00; пер. ост. 0,28	96,60	3,15	58 : 42	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ 1,56	—	—	57 : 43	—	—	—	—	Розово-крас- ный
SiO ₂ 2,34; CoAsS 1,66	100,03	—	48 : 52	3 : 97	—	3 : 97	—	Бледно-крас- ный
Fe ₂ O ₃ 0,83; пер. ост. 4,23	99,98	—	41 : 59	—	21 : 79	—	—	Розовый
пер. ост. 3,60	100,00	—	20 : 80	—	—	11 : 89	—	Бледно-зеле- ный
—	100,34	—	18 : 82	1 : 99	—	5 : 95	3 : 97	Белый
SiO ₂ 0,41	100,48	2,907	9 : 91	2 : 98	—	1 : 99	—	Слабо-зеленый
—	101,53	2,96	17 : 83	—	—	42 : 58	—	«Кабрерит»
—	100,66	2,92	6 : 94	—	—	33 : 67	—	—
SiO ₂ 1,16; Fe ₂ O ₃ 2,89	99,87	3,08	3 : 97	—	—	22 : 78	5 : 95	—
—	100,97	—	2 : 98	—	—	16 : 84	10 : 90	—
—	99,88	3,11	0	7 : 93	—	22 : 78	—	«Кабрерит»
—	99,94	3,01	0	3 : 97	—	29 : 71	—	—
—	99,43	—	3 : 97	—	—	—	33 : 67	«Дюдзонит»
—	99,98	3,13	—	—	—	—	—	«Форбзит»

Последний с присвоенным ему названием «форбезит», рассматривается уже как кислый арсенат никеля и кобальта. Значительные отступления в содержании As_2O_5 и H_2O при резко уменьшенном содержании катионов дают основание считать этот анализ сомнительным по чистоте выделенного материала. Он может быть даже отнесен к другой минеральной группе и во всяком случае требует проверки.

Отношения между двухвалентными элементами катионной части арсенатов для большей наглядности даны на рис. 1.

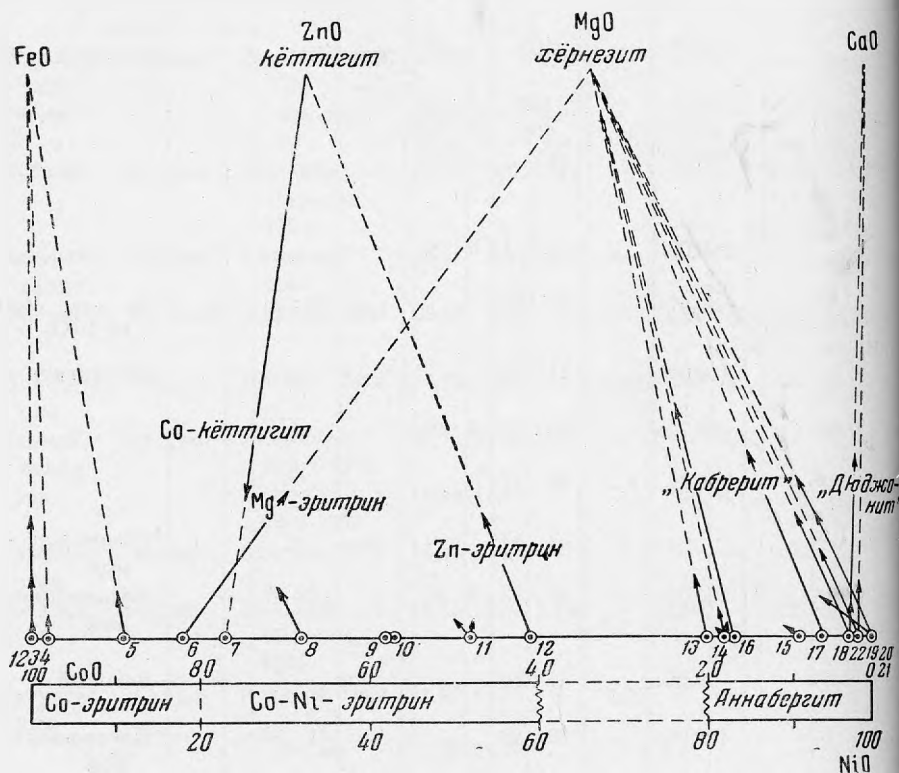


Рис. 1. Схематическая диаграмма состава катионной части в минералах ряда эритрин — аннабергит

По линии кобальт — никель здесь нанесены точки, отвечающие содержанию в арсенатах этих двух наиболее важных и преобладающих элементов. Векторы, проведенные из каждой точки по направлению к FeO , ZnO , MgO и CaO , показывают количественное содержание окислов пересчитанных на отношения к их общей сумме в молекулярных процентах (табл. 3).

1. На рис. 1 хорошо виден значительный интервал взаимных замещений между кобальтом и никелем. В этой связи ряд авторов предполагает непрерывную изоморфную серию эритрин — аннабергит, в свою очередь с возможностью замещения кобальта и никеля двухвалентными металлами.

Однако по имеющимся анализам, приведенным на рис. 1, в пределах отношений $Co : Ni$ от 40 : 60 до 20 : 80 намечается возможная область ограничения изоморфной серии. К этому перерыву относится только отме

ченный выше анализ скрытокристаллического «форбезита», достоверность и принадлежность которого к ряду эритрин — аннабергит сомнительны.

Характерно, что для отношений $\text{Co} : \text{Ni}$ около 40 : 60 сохраняется присутствующий эритрин розово-красный и розовый цвет. Переходные белые и бледно-зеленые окраски наблюдаются при отношениях $\text{Co} : \text{Ni}$ от 20 : 80 до 10 : 90. Затем в области составов, непосредственно примыкающих к существенно никелевым разностям, наблюдается уже типичная яблочно-зеленая окраска аннабергита. Примерно те же изменения в окраске арсенатов, но при более широких границах отношений кобальта к никелю, намечены Валькером и Парсонсом (Walker a. Parsons, 1924) для материала из месторождений Кобальт (Онтарио): от бледно-розового в анализе № 11 (48 : 52) через белую (№ 14 с отношением 18 : 82) к слабо-зеленоватой в анализе № 15 (9 : 91). Несомненно, в какой-то степени на характер окраски могут влиять примеси магния, цинка, частично железа и кальция.

Кроме того, в ряде случаев для переходных по составу разностей аннабергита констатируется зональное строение кристаллов, имеющих различную окраску и колеблющиеся величины показателей преломления. Такая зональность частично может быть вызвана ритмическими изменениями состава растворов, но в то же время ее можно рассматривать и как результат обособления арсенатов с наиболее устойчивыми отношениями компонентов, характерными для крайних членов разрыва изоморфной смеси.

Для ряда минералов эритрин — аннабергит по отношениям между кобальтом и никелем могут быть выделены разности кобальтового и кобальт-никелевого эритрина с условными границами по содержанию CoO и NiO 80 : 20 и 40 : 60, а также аннабергит с отношениями от 20 : 80 до 100 % NiO (рис. 1). Перерыв в пределах 40 : 60—20 : 80 по содержанию окислов обоих металлов отвечает вероятному метастабильному состоянию изоморфных смесей, подтверждающемуся возникновением зональных структур и колебаниями в физических свойствах. К сожалению, данные по изменениям оптических констант эритрина и аннабергита в зависимости от изменений химического состава до сих пор не получены. По имеющимся определениям на анализированном материале они колеблются в пределах n_g от 1,681 до 1,701; n_m от 1,658 до 1,663; n_p от 1,622 до 1,629; с n_g 30—36° (Ларсен и Берман, 1937; Вольф (Wolfe), 1940; Барт (Barth), 1937; Ульрих (Ulrich), 1926 и др.). В большинстве случаев неясно также и значение замещений кобальта и никеля другими металлами.

Образование кобальтовых, кобальт-никелевых и никелевых арсенатов тесно связано с составом подвергающихся окислению первичных арсенидов. Вследствие более значительных пределов замещений кобальта никелем в эритрине последний встречается чаще, чем аннабергит, возникая при окислении не только собственно кобальтовых и железо-кобальтовых (скуттерудит, саффорит, кобальтин, глаукоdot, данаит, Co -содержащий арсениопирит, Co -содержащий лёллингит), но и кобальт-никелевых арсенидов и сульфоарсенидов (шмальтин, герсдорфит). Появление же существенно никелевого арсената — аннабергита всегда связано с вторичными преобразованиями собственно никелевых минералов, содержащих незначительные примеси кобальта (хлоантит, раммельсбергит, никелин, маухерит). Таким образом, наличие в зоне окисления аннабергита, кобальт-никелевого или кобальтового эритрина является признаком, позволяющим судить о составе и характере гипогенной минерализации.

Наблюдения в зоне окисления кобальт-никелевых месторождений указывают на меньшую устойчивость аннабергита по сравнению с эритрином. Первый обычно исчезает сейчас же вслед за полным окислением первичных минералов; второй сохраняется лучше и довольно часто обнаруживается даже на небольшом расстоянии (0,5 м, редко более) от скопления арсенидов в результате перераспределения поверхностными водами. При этом содержание никеля в нем уменьшается одновременно с переходом от мелкокристаллических форм ранних выделений к более совершенно образованным игольчатым кристалликам. В процессе дальнейшего окисления эритрий разлагается с образованием гетерогенита близ рудных скоплений и кобальтсодержащих гидроокислов марганца (асболанов) на более значительном от них удалении.

2. Приведенные в табл. 3 химические анализы и их графическая интерпретация на рис. 1 показывают, что двухвалентное железо не является существенной составной частью кобальт-никелевых арсенатов. Исключение составляют только анализы эритрина из Шнееберга, содержание закиси железа в которых достигает 8 весовых процентов, или 22 молекулярных процентов суммы RO (анализ № 3). Какис-либо данные о содержании кобальта или никеля в конечном железистом члене — парасимплезите (Бонштедт-Куплетская, 1955; по данным Ito, Minato, Sakurai, 1954) и в ранее установленной триклинной модификации симплезита (Wolfe, 1940) отсутствуют. Еще менее характерны примеси двухвалентного железа для существенно никелевых членов ряда, ограниченные количествами, не превышающими 7 молекулярных процентов от суммы RO.

Таким образом, серия Co- и Co—Ni-арсенатов и парасимплезита является односторонней с содержанием в минералах ряда эритрин-аннабергит закиси железа максимально до 22 молекулярных процентов суммы RO. Оптические константы для железосодержащих разновидностей неизвестны. Судя, однако, по определениям, выполненным для конечного члена — парасимплезита ($Mg=1,705$; $Nm=1,660$; $Np=1,628$; $cNg=31^{\circ}20'$), они не будут иметь существенных отличий от эритрина.

При окислении двухвалентного железа уже на ранних стадиях изменений первичных арсенидов могут возникать сложные смеси, содержащие наряду с эритрином арсенаты трехвалентного железа, нередко с заметными примесями CaO, MgO, иногда Al_2O_3 при сильно колеблющихся содержаниях As_2O_5 и H_2O . Эти еще недостаточно изученные и разнообразные по составу и свойствам смеси известны под названиями «бурого землистого кобальта», «кобальт-скородита», «феррисимплезита» и др.

3. Отношения в серии эритрин — кёттигит могут быть рассмотрены только на примере двух имеющихся анализов — № 7 из Шнееберга и № 12 из рудника Арбурезе в Сардинии.

Первый анализ представляет собой существенно цинковый арсенат с примесями CoO и NiO около 9%, но при преобладании CoO над NiO примерно в 3,5 раза; второй, наоборот, представляет собой кобальт-никелевый эритрин с отношением Co: Ni около 2:3 и содержанием ZnO 8,5%¹. Оба минерала имеют розовую окраску, определяющуюся присутствием кобальта. Данные по оптическим свойствам неполны и противоречивы. Как один, так и другой минерал имеют угасание $cNg=37^{\circ}$, но для кёттигита из Шнееберга Ларсеном (1921) и Вольфом (1940) приво-

¹ В 7-м издании «Системы минералогии» Дэна этот минерал почему-то назван аннабергитом. Розетти (Rosetti, 1942) отнес его к кёттигиту. В действительности же этот минерал следует рассматривать как цинксодержащий Co-Ni-эритрин.

дятся существенно различные величины показателей преломления соответственно: $N_g=1,717$ и $1,671$; $N_m=1,683$ и $1,638$; $N_r=1,662$ и $1,622$.

Имеющиеся данные для редких минералов этого ряда, образующихся при окислении сфалеритсодержащих пималтиновых руд, таким образом, явно недостаточны и требуют специальной проверки. Оба анализа указывают на возможность непрерывного ряда кобальт-никелевых и цинковых арсенатов с двухсторонними изоморфными замещениями, но без необходимых данных по составу и свойствам промежуточных членов.

4. Как видно из табл. 3 и рис. 1, примеси окиси магния обычны для состава аннабергита. Особенно выделяются анализы из Сьерра-Кабрера в Испании (№ 16, 17) и из месторождения Лауриум в Греции (№ 20, 21) для разностей существенно магнезиального аннабергита или кабрерита. Помимо этой обособленной группы минералов, значительные примеси окиси магния констатированы только в описанном выше кобальтовом эритрине Халиловского района. В крайнем чисто магнезиальном члене ряда — хёрнезите примеси как никеля, так и кобальта пока не известны.

Вопрос об оптических свойствах промежуточных членов ряда аннабергит — хёрнезит и их соответствии изменениям в химическом составе уже на протяжении многих лет является дискуссионным. Ларсен (Larsen, 1921) констатировал практически полное совпадение показателей преломления у аннабергита и образцов кабрерита из Лауриум, отметив, однако, несколько пониженные показатели преломления и повышенную величину cN_g для внешних зон неоднородных кристаллов аннабергита из Невады, возможно содержавших примеси магния. Барт (Barth, 1937) при исследовании аннабергита и кабрерита из Лауриум вновь установил их идентичность в отношении оптических свойств; основываясь на отрицательных результатах качественных определений магния, он пришел к выводу, что кабрерит вообще сомнительный минерал и что промежуточные члены ряда аннабергит — хёрнезит не существуют. Тем не менее зональность аннабергита, состоящего из более интенсивно окрашенных и более бледных участков с пониженными показателями преломления, указана Фронделем (Дэна, 1954).

Позднее исследование оптических свойств магнезийсодержащего аннабергита произведено на материале из Хирт в Каринтии (Meixner, 1950). В мелких кристалликах (до 0,1 мм) зеленого цвета, обнаруженных среди серпентинитов с рассеянными вкраплениями арсенидов и сульфидов никеля, Мейкснер определил величины показателей преломления, отвечающие промежуточному члену ряда аннабергит — хёрнезит: $N_g=1,657$; $N_m=1,630$. Такие показатели должны соответствовать аннабергиту с содержанием 30—33% MgO , т. е. должны быть близки к составу кабрерита из Сьерра-Кабрера (анализ № 17, табл. 3). Химический анализ кристалликов из Хирт не мог быть выполнен, однако присутствие магния было подтверждено качественными испытаниями. Величина cN_g оказалась недостаточно определенной при колебаниях в интервале $37—41^\circ$.

Кроме того, приведенное им повторное исследование музейных образцов из Лауриум показало, что в большинстве случаев значения N_g и N_m близки к аннабергиту (в полном соответствии с данными, полученными ранее Ларсеном и Бартом), но для отдельных кристаллов показатели преломления ниже и, примерно, отвечают кабрериту с содержанием около 20 молекулярных процентов MgO (анализ № 20, табл. 3). Основываясь на этих результатах, Мейкснер пришел к выводу, что заключение Барта об ошибочности старых анализов кабрерита не подтверждается и что,

наоборот, по полученным вновь данным наличие промежуточных магнезиально-никелевых арсенатов можно считать доказанным¹.

Приведенные выше результаты исследования магнезиального эритрина из серпентинитов Южного Урала указывают на возможность изо-

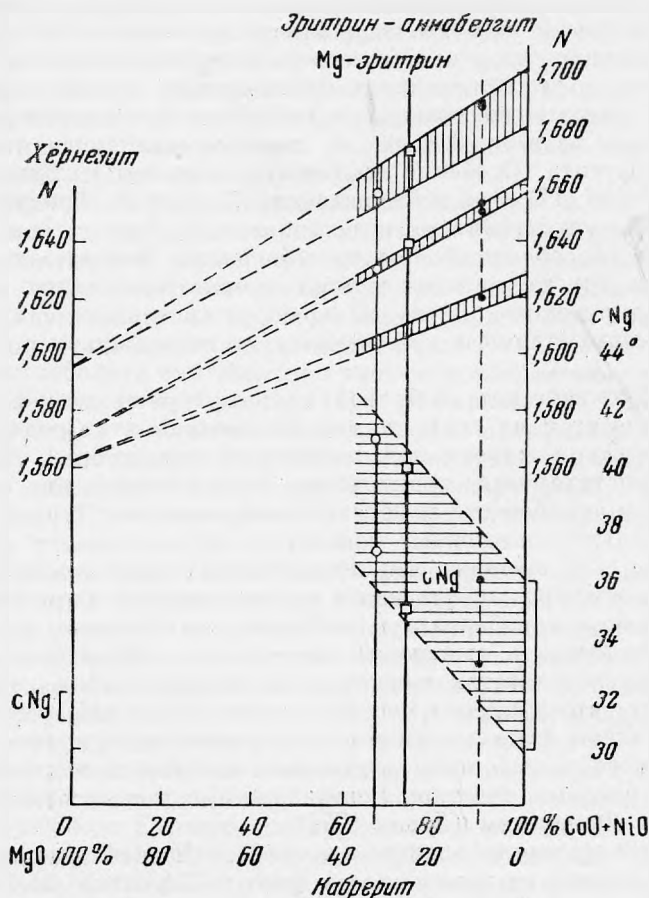


Рис. 2. Показатели преломления и углы погасания минералов ряда хёрнезит — магнезиальный эритрин — кабрерит — эритрин и аннабергит

- — магнезиальный эритрин Южного Урала (анализ № 6);
- — оптические свойства кабрерита Каринтии по Мейкснеру, отвечающие анализу минерала из Сьерра-Кабрера (№ 17);
- — оптические свойства кабрерита по Ларсену и Барту

морфных замещений не только в серии магнезиально-никелевых арсенатов, но и в серии эритрин — хёрнезит. При этом в обоих случаях есть основания предполагать ограниченный и односторонний характер замещений.

Имеющиеся данные об оптических свойствах кобальт-никелевых, магнезиальных и промежуточных по составу арсенатов сведены на рис. 2. По ординате справа нанесены величины показателей преломления и углов

¹ Попутно следует отметить, что данные реферированной статьи Мейкснера (Meixner, 1950) у Хинтце (В. II, Lief. 3, 4, 5, 197, 284) с названиями «кобальткабрерит», «никелькабрерит», а также со сведениями по этим «минералам», действительному содержанию статьи не соответствуют.

погасания sNg для эритрина и аннабергита; слева — те же величины для конечного магнезиального члена — хёрнезита, по Ларсену, Барту и Винчеллу. Из сопоставленных данных видно, что как кабрерит из Каринтии, так и магнезиальный эритрин Южного Урала имеют измеренные показатели преломления, промежуточные по своей величине между эритрином и аннабергитом, с одной стороны, и хёрнезитом — с другой. Их значения в общем удовлетворительно располагаются в пределах площадей, построенных на рис. 2. На тех же площадях располагаются и величины Ng , Nm и Np , указанные Ларсеном для кабрерита. По диаграмме видно, что в последнем случае состав минерала должен быть близок к промежуточному члену ряда, содержащему около 10 молекулярных процентов MgO .

Более неопределенна величина sNg , по данным произведенных определений, колеблющаяся в пределах $37-41^\circ$ для кабрерита из Хирт, $35-40^\circ$ для магнезиального эритрина и $33-36^\circ$ для кабрерита по Ларсену и Барту. Тенденция к увеличению sNg по мере увеличения примесей MgO как будто бы палица, однако значительный интервал колебаний и несоответствие той же величины для хёрнезита не дает материала для каких-либо сопоставлений.

Таким образом, корреляция оптических свойств для известных пока немногочисленных примеров природных соединений указывает на вероятный ограниченный и односторонний характер изоморфных отношений, приблизительно до содержаний 35—40 молекулярных процентов MgO в эритрине и аннабергите.

По условиям образования характерна обстановка повышенного содержания магнезиальных минералов, подвергающихся разложению одновременно с кобальтовыми и никелевыми арсенидами, которыми могут быть магнезиальные карбонаты, широко распространенные в качестве жильного выполнения, или магнезиальные гидросиликаты ультраосновных пород, вмещающие вкрапленные арсениды.

5. Примеси окиси кальция для кобальтового и кобальт-никелевого эритрина, по имеющимся анализам, не превышают 0,50% и в большинстве случаев легко могут быть объяснены присутствием в анализируемом материале небольших количеств карбонатных, сульфатных, силикатных и других соединений. Более значительны они в составе аннабергита. Здесь для ряда анализов (№ 14, 19 и особенно № 22, табл. 3 и рис. 1) примеси кальция можно рассматривать уже как связанные с многочисленными из возможных примесей кальцийсодержащих арсенатов, или как замещающие катионы в составе аннабергита. Полное отсутствие каких-либо данных о неоднородности анализируемого материала и изменениях физических свойств в результате изоморфного замещения оставляют пока этот вопрос открытым. Столь же неопределенно и положение кальцийсодержащего аннабергита или «дюджонита» (№ 22, табл. 3), содержащего максимальные примеси CaO , достигающие одной трети суммы RO . Эта единственная пока разновидность встречена в Пиббл-Майн (Шотландия) в виде порошкообразных скоплений серовато-белого цвета в небольших пустотках среди никелина.

6. Содержание небольших количеств меди, обычно не превышающих 1% (табл. 3), более характерно для кобальтового и кобальт-никелевого эритрина. Однако так же, как и для кальция, судя по имеющимся анализам, примеси этого элемента, вероятно, связаны с незначительными примесями карбонатов, сульфатов, силикатов или арсенатов меди. Весьма редкие находки так называемого «лавендулана» (Doelter, 1918; Дэна, т. II (2), 1954) вызывают сомнение в однородности исследованного мате-

риала и принадлежности его, как еще совершенно недостаточно изученного минерала, к ряду эритрина — аннабергита. Хотя Фосаг (Foshaag, 1924) и дает для него некоторые оптические свойства, напоминающие минералы этого ряда: мельчайшие радиальные волокна или пластинки с зонами переменного состава и оптических свойств при слабом плеохроизме в голубых тонах; двуосен; $N_g = 1,725 \pm 0,003$, $N_m = 1,715 \pm 0,003$; удлинение положительное; ось с наклонена к направлению удлинения волокон. Во всяком случае предположение о том, что «лавендулан» является медистым эритрином или медным аналогом эритрина, специальными исследованиями состава, структуры и свойств пока не подтверждено.

Имеющиеся и кратко изложенные сведения об отношениях между представителями ряда эритрин — аннабергит, а также вновь полученные данные о составе и свойствах магнезиального эритрина позволяют сделать следующие выводы.

1. Непрерывные серии минералов ряда эритрин — аннабергит не являются пока доказанными ни для одного из случаев широко распространенных катионных замещений. Произведенное рассмотрение, наоборот, указывает на разрывы изоморфной смесимости, ограниченный и несимметричный характер наблюдаемых серий.

В главном ряду изоморфных замещений между кобальтом и никелем можно выделить разности кобальтового, кобальт-никелевого эритрина и аннабергита с отчетливо намечающимся разрывом в интервале от 40:60 до 20:80 по отношениям в содержании окислов обоих элементов (рис. 1). Этому интервалу отвечает вероятный метастабильный характер смеси с возникновением зональных кристаллов или с удалением избыточного никеля в растворимых соединениях. Характерна относительно высокая устойчивость разностей с повышенным содержанием кобальта и пониженная — для существенно никелевых членов ряда. Изменение окраски до белой и слабо-зеленой, возможно в результате компенсации соответствующих оптических эффектов хромофор, наблюдается при отклонениях кобальта к никелю от 20:80 до 10:90.

Ряд замещений (Co, Ni)—Zn имеет примеры как кобальтового кетгита, так и цинкового эритрина. Однако непрерывность серии только при двух имеющихся анализах не является доказанной.

Остальные ряды представляют примеры не только ограниченных, но и явно односторонних замещений.

Выполненные в последнее время исследования магнезиальных членов ряда, вопреки мнению Барта, свидетельствуют о наличии как магнезиально-никелевых, так и магнезиально-кобальтовых промежуточных разностей с возможными изоморфными замещениями до 35—40 молекулярных процентов MgO. При этом примеси магния оказывают заметное влияние на оптические свойства аннабергита и эритрина.

Закономерный характер примесей кальция в аннабергите и меркитине в эритрине не установлен.

2. Образование тех или иных арсенатов ряда эритрин — аннабергит определяется составом первичных руд, составом боковых пород и минералов жильного выполнения, а также общегеологическими условиями формирования зоны окисления. В целом более характерны ранние, частично средние стадии развития. На поздних стадиях арсенаты становятся устойчивыми. Кобальтовый и кобальт-никелевый эритрин преобразуются в соединения типа гетерогенита с выносом мышьяка, никеля и части двухвалентного кобальта. Разложение и переход в растворимые соединения еще менее устойчивых разностей аннабергита приводит к рассеянию никеля, более значительному по сравнению с кобальтом.

3. Особенности состава, формы нахождения примесей и их влияние на физические свойства минералов ряда эритрин — аннабергит изучены недостаточно. Помимо дальнейшего изучения природных продуктов и в тесном сочетании с таким изучением большое значение должны иметь работы по искусственному получению и исследованию соединений, отвечающих рассмотренным природным сериям.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт-Куплетская Э. М. Новые минералы. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, ч. LXXXIV, № 3, 1955.
- Винчел А. Н. и Винчел Г. Оптическая минералогия. Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1953.
- Воробьев А. Л. Никелевые и кобальтовые руды Халиловского района. Минер. сырье и цветн. металлы, № 3, 1929.
- Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии. Гос. изд-во иностр. лит-ры, т. II, полутом 2, 1954.
- Крутов Г. А. и Петрова Е. А. Кобальтин в серпентинитах Халиловского района на Южном Урале. Сборник, посвященный 70-летию проф. Н. А. Смольянинова. Тр. МГРИ, т. 29, 1956.
- Ларсен Е. и Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. ОНТИ, 1937.
- Barth T. F. W. Crystallographic studies on the vivianite group. Amer. Mineral., 22, No. 5, 1937.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, 3, Abt. 1, 1918.
- Foshag W. F. Note of lavendulan from Joachimstahl, Bohemia. Amer. Mineral., 9, No. 2, 1924.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Ergb. II, Lief. 3, 4, 1954.
- Larsen E. S. The microscopic determination of the nonopaque minerals. U. S. Geol. Surv., Bull. 679.
- Ito T., Minato H., Saccurai K. Parasymplectite, a new mineral polymorphous with symplectite, Proc. Japan Acad., 1954, 30, p. 318—324.
- Meixner H. Über Cabrerit. Neues Jahrbuch für Miner., Monatshefte, Abt. A, H. 8, S. 169, 1950.
- Rossetti V. Su una köttigite nichelifera di Punta Pira Inferida (Gonnos fanadiga—Sardegna). Periodico Miner. Roma, 13, p. 201, 1942.
- Ulrich F. Notiz über die optischen Verhältnisse der Vivianitgruppe. Zeitschr. f. Kristallogr., 64, H. 1-2, S. 143, 1926.
- Walker T. L. a. Parsons A. L. The arsenates of Co, Ni and Fe observed in the Ag-bearing veins at Cobalt, Ontario. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., No. 17, 1924.
- Wolfe C. W. Classification of minerals of the type $A_3(XO_4)_2 \cdot nH_2O$. Amer. Mineral., 25, № 11, p. 738, 1940.