

СМОЛЬЯНИНОВИТ ИЗ ГОРНОГО АЛТАЯ

А. И. БАЖЕНОВ

(Представлено профессором А. М. Кузьминым)

В 1956 г. Л. К. Яхонтовой был описан новый минерал—смольяниновит, отвечающий по составу арсенату кобальта. Этот минерал является довольно обычным гипергенным образованием в случае скуттерудит-шмальтинового, саффорит-шмальтинового и раммельсбергит-шмальтинового оруденения.

Л. К. Яхонтова приводит подробное описание условий нахождения смольяниновита, его физических свойств и химического состава.

Ко времени появления указанных статей автором была в основном закончена обработка материалов по одному из месторождений Горного Алтая, в зоне окисления которого был установлен аналогичный минерал, но условия образования его в данном случае отличаются от условий, описанных Л. К. Яхонтовой.

В настоящей статье излагаются результаты изучения смольяниновита, дополняющие сведения, сообщенные Л. К. Яхонтовой. Часть образцов смольяниновита была любезно передана автору геологом П. И. Слынько.

Смольяниновит пользуется весьма ограниченным распространением в пределах описываемого местонахождения, что связано, с одной стороны, со слабой проработкой зоны окисления, обусловленной спецификой геоморфологии района, расположенного в условиях резко расчлененного высокогорного ландшафта. Вследствие этого на дневной поверхности обнажаются полуокисленные руды, часто несущие лишь следы окисления. С другой стороны, условия, благоприятствующие появлению смольяниновита, также встречаются довольно редко. Следует отметить, что минерал развивается преимущественно на участках, непосредственно обнажающихся на дневной поверхности, и не появляется в глубоко расположенных участках зоны окисления, там, где последняя более или менее полно развита.

Появление смольяниновита отнюдь не всегда связано с окислением арсенидных руд кобальта, «содержащих близкие между собой количества шмальтина и саффорита», как считает А. К. Яхонтова (1956). В условиях описываемого местонахождения минерал развивается за счет окисления кобальтиновых руд, к которым в незначительном количестве примешиваются кобальтсодержащие сульфоарсениды. Для появления смольяниновита весьма важным условием является наличие карбонатного материала, роль которого выполняет жильный крупнокристаллический марганцовистый кальцит. Особенно благоприятны для развития

смоляниновита участки, обогащенные сульфоарсенидами кобальта и содержащие незначительное количество кальцита.

Смоляниновит развивается путем замещения сульфоарсенидов кобальта и, как правило, не появляется в жильном кальците, чем он резко отличается от других вторичных кобальтовых минералов. Лишь в виде исключения смоляниновит выполняет трещинки спайности в прилегающих зернах кальцита. Процесс замещения кобальтина хорошо можно проследить при микроскопическом изучении (рис. 1). Вначале смоляниновит появляется в виде тончайших жилок, развивающихся вдоль границ зерен кобальтина. Затем количество и толщина этих жилок быстро увеличивается, вследствие чего появляется типичная петельчатая структура замещения. При дальнейшем развитии процесса в массе смоляниновита сохраняются лишь реликты исходного минерала.

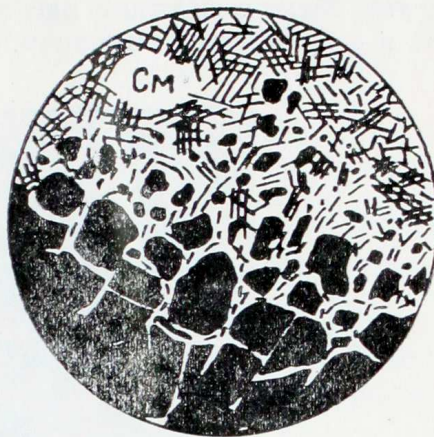


Рис. 1. Замещение кобальтина (черное) спутанноволокнистым агрегатом смоляниновита (См). Николи II. $\times 160$.

Макроскопически смоляниновит образует корки красно-бурого цвета, толщина которых иногда достигает 8—10 мм. Эти корки всегда несут трещины, возникающие в результате дегидратации, которые разбивают агрегаты на полигональные участки (рис. 2). Сетка беспорядочно расположенных трещин наблюдается и при микроскопическом изучении минерала. Повышенная трещиноватость сильно затрудняет изготовление шлифов, т. к. агрегат легко рассыпается на мельчайшие обломки при незначительном усилии. Трещины дегидратации поражают агрегат смоляниновита и быстро затухают в слабо окисленном кобальтине. При дальнейшем развитии процесса красно-бурая окраска минерала изменяется на буровато-желтую, напоминающую окраску ярозита. В соответствии с этим твердость минерала уменьшается с 4,0 до 2,0—2,5 (по шкале Мооса). Черта смоляниновита светлая, буровато-желтая. Удельный вес определялся методами гидростатического взвешивания и пикнометрически и оказался в том и другом случае равным 2,453.

В шлифах минерал обладает буровато-желтой окраской и лишен плеохроизма. Как правило, хорошо заметна спутанно-волоконистая структура агрегата. Размер отдельных наиболее крупных волокон не превышает $0,008 \times 0,001$ мм. Обычные размеры волокон значительно меньше, вследствие чего волокнистый агрегат смоляниновита ясно показывает волнистое погасание. Удлинение волокон положительное. Погасание относительно удлинения прямое. Вследствие незначительных размеров индивидов и невозможности их препарировки, в иммерсии удалось измерить лишь средний показатель преломления и определить пределы, в которых он изменяется. По данным многих измерений величина показателя изменяется от 1,632 до 1,639, что несколько превышает результаты аналогичных измерений, приведенных Л. К. Яхонтовой — 1,620—1,630. Двупреломление смоляниновита низкое. Измерения его с помощью кальцитового поворотного компенсатора дали весьма постоянные значения этой величины, колеблющиеся в пределах 0,007—0,008. Осность и оптический знак определить не удалось ввиду невозможности выделения более или менее крупных индивидов.

Микроскопическое изучение показало мономинеральный состав аг-

регата, и никаких других минеральных разностей, о которых пишет Л. К. Яхонтова, ни в одном шлифе обнаружено не было.

Рентгенометрическое изучение минерала было выполнено в лаборатории Западно-Сибирского геологического управления под руководством Б. Г. Эренбурга. Съемка проводилась в камерах диаметром 57,3 мм, на железном излучении при напряжении около 30 кV и силе тока около 10 mA. Межплоскостные расстояния исправлены по отдельным снимкам смеси с бромистым аммонием.



Рис. 2. Агрегат смоляниновита. Хорошо заметны трещины дегидратации. На поверхности агрегата видны розетки гипса (белые).
Нат. величина.

Результаты рентгенометрического изучения приведены в табл. 1, в которой помещены также результаты рентгенометрического исследования смоляниновита, заимствованные у Л. К. Яхонтовой.

Из табл. 1 следует, что описываемый смоляниновит отличается, по-видимому, более полной раскристаллизацией вещества по сравнению с описанной Л. К. Яхонтовой разностью.

Л. К. Яхонтова, анализируя результаты рентгенометрического изучения смоляниновита, приходит к выводу о том, что поведение минерала как тонкодисперсного вещества обусловлено «разной степенью гидратации отдельных волоконцев и недостаточной упорядоченностью их упаковки при общем несовершенстве структуры». Следует отметить и такую особенность: Л. К. Яхонтова указывает, что смоляниновит после истирания в ступке не дает никаких линий на порошкограмме. Пробы описываемого минерала, подвергавшиеся рентгенометрическому исследованию, истирались в ступке, и тем не менее количество линий

Таблица 1

Описываемый смольяниновит			Смольяниновит по Л. К. Яхонтовой		
№ пп.	Интенсивность	Межплоскостные расстояния	№ пп.	Интенсивность	Межплоскостные расстояния
1	—	—	1	10	10,87
2	1	3,52	2	—	—
3	10	3,19	3	7	3,16
4	4	2,94	4	4	2,88
5	2	2,69	5	—	—
6	8	1,639	6	—	—
7	3	1,607	7	—	—
8	2	1,380	8	—	—
9	2	1,094	9	—	—

в порошкограмме значительно больше, нежели в пробах образцов Л. К. Яхонтовой. Все это дает основание полагать, что описываемая разность смольяниновита обладает значительно более упорядоченной упаковкой и более совершенной структурой.

Рентгенометрический анализ подтвердил однородность минерала: в порошкограмме не было установлено даже следов линий, отвечающих структурам других минералов, за исключением очень расплывчатых и слабых линий кобальтина, что свидетельствует о высокой дисперсности его частиц, представляющих, по-видимому, тончайшие, еще не замещенные его частицы.

Нагревание проб смольяниновита в закрытой трубке, а затем данные химического анализа показали значительное содержание воды. С целью получения кривых нагревания был тщательно отобран однородный материал.

Термическое исследование минерала было выполнено в лаборатории кафедры технологии силикатов Томского политехнического института и проведено по методу «двойного нагревания» (А. В. Казаков и К. С. Андрианов, 1936). Кривая нагревания (рис. 3) имеет эндотермический эффект при температуре 260°, причем в этом крупном пике наблюдается

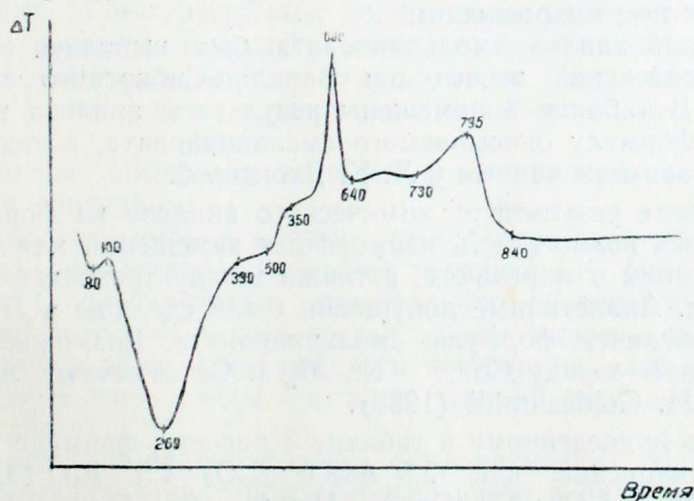


Рис. 3. Дифференциальная кривая нагревания смольяниновита.

дополнительный эндотермический эффект при 80°. Экзотермические эффекты проявляются при температуре 600° и 795°, причем особенно резко выражен первый максимум.

Эндотермический эффект обусловлен дегидратацией, а перегиб при температуре 80°, по-видимому, вызван окончанием выделения гигроскопической воды, что согласуется и с данными Л. К. Яхонтовой, отметившей, что по результатам обезвоживания эта вода выделяется при температурах 40—100°.

Причина появления экзотермических эффектов пока не совсем ясна. Можно лишь предполагать, что они обусловлены перекристаллизацией (укрупнением кристаллов) смольяниновита.

По окончании термического анализа порошок приобретает светлую буровато-желтую окраску. Следует отметить, что экзотермические максимумы на кривой нагревания весьма характерны и легко фиксируются при термических анализах смесей, содержащих даже незначительное количество смольяниновита.

С целью изучения качественного состава минерала был выполнен оптический спектральный анализ, а на основные компоненты — полуквантитативный рентгено-спектральный анализ. Результаты оптического спектрального анализа, проведенного В. К. Чистяковым в лаборатории кафедры минералогии Томского государственного университета, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сильные линии	Выше среднего и средние линии	Слабые линии	Очень слабые линии	Следы
Co, As, Fe, Ca, Ni	Al, Si	Mg	Mn	Rb, Bi, Ti

Рентгено-спектральный анализ был выполнен в лаборатории Западно-Сибирского геологического управления Б. Г. Эренбургом. Согласно полученным данным, содержание важнейших элементов в смольяниновите определяется следующими величинами: Co > 10%; Ni — 3%; Fe < 10%; As > 10%.

Для количественного химического анализа отобранный материал был проверен под микроскопом.

Химический анализ смольяниновита был выполнен в лаборатории Томской комплексной экспедиции Западно-Сибирского геологического управления. В таблице 3 помещены результаты анализа и пересчет на химическую формулу описываемого смольяниновита, а также аналогичные данные, заимствованные у Л. К. Яхонтовой.

При расчете результатов химического анализа на формулу минерала допускалась возможность изоморфных замещений между кобальтом, никелем, магнием и марганцем, а также между трехвалентным железом и алюминием. Аналогичные допущения были сделаны и Л. К. Яхонтовой при вычислении формулы смольяниновита. Возможность изоморфных замещений между Co^{+2} , Ni, Mg и Ca отмечают А. Г. Бетехтин (1950) и V. M. Goldschmidt (1955).

Согласно приведенному в таблице 3 расчету, формула минерала может быть написана как $2,5 As_2O_5 \cdot R_2O_3 \cdot 4,5 Ro \cdot 13,2 H_2O$ или $2,5 As_2O_5 \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 4,5 (Co, Ni, Mg, Mn, Ca) O \cdot 13,2 H_2O$. Эта формула довольно близка результатам пересчета одного из химических анализов смольяниновита, полученным Л. К. Яхонтовой и приведенным в таблице 3: $3,2 As_2O_5 \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 4,3 (Co, Ni, Mg, Ca) O \cdot 12,9 H_2O$. Следует отметить, что по различным анализам Л. К. Яхонтовой значение коэффициента у группы двухвалентных элементов изменяется от 4,0 до 4,9.

Таблица 3

Состав	Описываемый смольяниновит			Смольяниновит по Л. К. Яхонтовой		
	Весовые %	Атомные количества	Атомные отношения	Весовые %	Атомные количества	Атомные отношения
SiO ₂	0,50	—	—	4,21	—	—
Al ₂ O ₃	4,20	0,042	1,0	1,60	0,015	1,0
Fe ₂ O ₃	5,00	0,032		9,77	0,061	
CaO	2,60	0,046	4,5	4,81	0,086	4,3
MgO	0,09	0,003		2,16	0,054	
MnO	0,27	0,004		—	—	
CoO	19,79	0,265		8,12	0,108	
NiO	1,00	0,014	6,17	0,082	0,150	
As ₂ O ₅	43,71	0,190	2,5	39,21	0,170	2,2
-H ₂ O	4,84	—	—	6,30	—	—
+H ₂ O	17,80	0,985	13,2	17,88	0,933	12,9
Сумма	99,80			100,23		

Обращает на себя внимание различие в содержании кобальта, никеля и железа в описываемом смольяниновите и в разности, изученной Л. К. Яхонтовой. Это различие обусловлено особенностями состава первичных минералов.

В описываемом местонахождении смольяниновит развивается, как отмечалось выше, по кобальтину, в котором, по данным химического анализа, содержание этих элементов определяется следующими цифрами: Co — 34,18%, Ni — 0,01%, Fe — 3,33%. В месторождении, материалы которого были изучены Л. К. Яхонтовой, первичный минерал — шмальтин — характеризуется высоким содержанием никеля, «близким к содержанию кобальта, и максимальным количеством железа — 2,5%».

Интересно отметить заметную концентрацию в смольяниновите данного месторождения железа и особенно никеля, содержание которого увеличивается в 100 раз по сравнению с количеством его в первичном кобальтине.

Смольяниновит обычно наблюдается в тесной парагенетической связи с гипсом и эритрином.

Гипс образует розетки и корочки на поверхности агрегатов смольяниновита, реже появляется в пустотках последнего в форме друз мелких бесцветных пластинчатых кристалликов. Спектральный анализ показывает его довольно чистый состав: кроме сильных линий кальция, в нем отмечены средние линии кобальта и стронция, слабые линии магния и мышьяка и лишь следы марганца, железа, титана, меди, алюминия и молибдена.

Эритрин всегда появляется позже смольяниновита. Малиновые пластинчатые кристаллики эритрина довольно часто в виде друз нарастают на поверхность смольяниновита. Размер индивидов, вытянутых по [001], не превышает 0,8×0,4×0,1 мм. Очень часто кристаллики искривлены по плоскости (010). Минерал обладает совершенной спайностью по (010), значительно реже проявляется отдельность, перпендикулярная удлинению.

Кристаллы эритрина обладают отчетливым плеохроизмом. Схема плеохроизма: Ng — розово-красный, Nm — бледный, розовато-фиолетовый, Nr — бледный, чуть розоватый. Плоскость оптических осей перпенди-

кулярна (010). Ось N_r совпадает с осью [010], $cNg=30^\circ$; $Ng=1,699$; $Nm=1,662$; $Nr=1,622$; $Ng-Nr=0,077$.

Спектральный анализ показал следующий состав эритрина: сильные линии кобальта и мышьяка, средние линии магния и железа, слабые линии кальция, подтверждая тем самым отмеченный выше изоморфизм этих элементов.

Весьма интересно появление неизвестного минерала, пространственно тесно ассоциирующего с эритрином и смольяниновитом и пользующегося весьма ограниченным развитием на месторождении.

Волокнистые, значительно реже пластинчатые, индивиды этой разности иногда наблюдаются в пустотках смольяниновита и очень тесно ассоциируют с эритрином. Окраска этой разности розовато-красноватая, но слабее, нежели окраска эритрина.

Плеохроизм выражен слабо, значительно слабее, чем у эритрина. Схема плеохроизма: Ng —светлый розовато-красноватый, Nm —почти бесцветный, розовато-фиолетовый, Nr —бесцветный. Таким образом, схема плеохроизма аналогична таковой эритрина и отличается лишь пониженной интенсивностью.

Волокна и пластинчатые индивиды минерала вытянуты вдоль Ng . В этом же направлении проявляется ясная спайность. Погасание относительно спайности и удлинения прямое. Показатели преломления $Ng = 1,674$, $Nr = 1,660$, $Ng-Nr = 0,014$ значительно ниже таковых эритрина.

Микрохимические испытания дают положительные результаты на кобальт и мышьяк. Вследствие того, что минерал пользуется весьма ограниченным развитием, не удалось отобрать материал в достаточном количестве для более детального изучения, в частности для химического анализа.

При дальнейшем развитии зоны окисления смольяниновит покрывается с поверхности желтоватыми охрами, еще требующими своего изучения. В значительных количествах появляется и эритрин, жилки которого поражают агрегат смольяниновита.

Поскольку в данном месторождении смольяниновит связан с сульфоарсенидным кобальтовым оруденением, постольку вывод Л. К. Яхонтовой о значении этого минерала как поискового признака на арсенидно-кобальтовую минерализацию шмальтинового состава должен быть расширен, и смольяниновит, наряду с эритрином и минералами группы гидроокислов кобальта, может быть использован как поисковый признак также и на сульфоарсениды кобальта. При этом следует иметь в виду, что диагностика минерала довольно сложная, появление его связано с определенными условиями в смысле парагенезиса первичных минералов, вследствие чего значение смольяниновита, как поискового признака, не столь уж велико.

Тем не менее, при изучении зон окисления кобальтовых месторождений и при осмотре обнажений, содержащих эритрин, являющийся наиболее устойчивым арсенатом кобальта в зоне окисления, следует весьма тщательно исследовать агрегаты, похожие на ярозит или лимонит, так как не исключена возможность появления в этих условиях смольяниновита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. — Минералогия. Гостеолитиздат, 1950.
2. Казаков А. В. и Андрианов А. А. — Методика термического анализа. В сб. «Акад. Вернадскому В. И.», изд. АН СССР, т. 2, 1936.
3. Яхонтова Л. К. — Новый минерал — смольяниновит. Тр. МГРИ, т. 29, 1956.
4. Яхонтова Л. К. — Новый минерал — смольяниновит. ДАН СССР, т. 109, № 4, 1956.
5. Goldschmidt V. M. — Geochemistry. 1955.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
4	25 сверху	Leptimnadia	Leptolimnadia
6	8 снизу	„сахаровидные“	„сахаровидные“,
„	6 „	минерала	минералов
„	2 „	серые	серые,
7	13 „	Коллоидальные	Аутигенные
12	28 „	„чертинской свиты“	„чергинской свиты“
17	10 „	камбрийскими	кембрийскими
18	27 сверху	мерглей	мергелей
„	29 „	<i>Hlaenidae</i>	<i>Hlaenidae</i>
21	19 „	кембрию	докембрию
23	16 снизу	1957	1958
26	26 „	поддерживается	подтверждается
28	4 „	Slatkovska	slatkovska
29	5 „	1957	1958
33	14 „	Bulajasis	Bulajaspis
39	20 „	выше описанных	вышеописанных
41	23 сверху	бласто-псаммитовой	бластопсаммитовой
48	14 снизу	дайки Рудное	дайки. Рудное
56	20 „	минералогии	минерагении
66	Рис. 10	серпцита	серицита
67	6 снизу	теллурида, золота	теллурида золота
76	27 „	радроблены	раздроблены
77	23 „	эпидото-кварцево-полевошпа- товые	эпидото-кварцево-полево- шпатовые
83	14 сверху	плагигранитной	плагиигранитной
„	7 снизу	Елисеева Н. А.	Елисеев Н. А.
88	2 „	неравномерно зернистая	неравномернозернистая
110	25 сверху	природы	породы
112	7 снизу	А. К. Яхонтова	Л. К. Яхонтова
116	8 „	Ro	RO
122	26 „	$N-(\bar{3}04)$; $r-(\bar{1}01)$;	$N-(\bar{3}04)$; $r-(\bar{1}01)$;
„	24 „	$m-110$	$m-(110)$
123	1 сверху	(304)	$(\bar{3}04)$
„	15 „	(302)	$(\bar{3}02)$
129	8 „	Болдырев А. К.	Коллектив авторов, под ред. А. К. Болдырева
133	Таблица 1	Содержание	Содержание $Ca Mg Si_2 O_6$
160	26 снизу	поверхностных водоемов	поверхностные водоемы
170	12 снизу	(i_2)	(\bar{i}_2)
201	1 сверху	Этой	этой
226	9 „	1 пог. м	1 пог. см

В статье С. А. Строителява „Исследование кристаллизации эпсомита и мирабилита“ по техническим причинам фигурные скобки заменены на квадратные, например: $[100]$ вместо $\{100\}$ и т. д.