

Р. А. ВИНОГРАДОВА, Н. И. ЕРЕМИН, Г. А. КРУТОВ

**БОГАТЫЙ КОБАЛЬТОМ РАММЕЛЬСБЕРГИТ
ИЗ РАЙОНА БУ-АЗЗЕР (МАРОККО)**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 11 X 1971)

Раммельсбергит (NiAs_2), по данным имеющихся в настоящее время химических анализов (⁸, ⁹), характеризуется незначительными примесями Со и Fe, содержание которых не выходит за пределы 4,5 и 3 вес. % соответственно. В связи с этим на треугольной диаграмме составов природных диарсенидов Со, Ni и Fe (³) поле раммельсбергита ограничивается небольшой площадью в никелевом углу диаграммы, занимая положение, резко обособленное от Fe—Со-диарсенидов группы леллингита — сафлорита.

Однако экспериментальные работы по синтезу диарсенидов Со, Ni, и Fe показали (⁸, ⁹), что существующий в природе разрыв между группой леллингита — сафлорита и раммельсбергита с повышением температуры исчезает: изоморфизм между Со, Ni и Fe становится более совершенным, в связи с чем область несмесимости между NiAs_2 , CoAs_2 и FeAs_2 сокращается, заменяясь сериями твердых растворов двойного и тройного состава.

Природный богатый кобальтом раммельсбергит обнаружен в рудопроявлении Хдер, в западной части полосы гидротермальных As — Ni — Со-месторождений района Бу-Аззер (Марокко), расположенных в краевой части Африканской платформы и приуроченных к выходам офиолитов главного разлома Анти-Атласа в контакте с различными породами докембрия (⁴). Минерал установлен в составе существенно никелевых руд, чаще обнаруживаемых на флангах рудного поля.

Богатый кобальтом раммельсбергит обладает характерным для раммельсбергита (⁶) двойниковым строением и по своим оптическим свойствам визуально практически не отличается от обычного раммельсбергита. В ассоциации с минералом изредка обнаруживается более ранний шмальтин и постоянно встречается поздний прожилковый леллингит. Интересно, что наряду с однородными агрегатами изучавшегося раммельсбергита иногда наблюдаются совместные зональные образования его с диарсенидом кобальта или присутствующие совместно зернистые агрегаты обоих минералов*.

Состав минерала был изучен на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-5 в лаборатории рудной микроскопии кафедры полезных ископаемых геологического факультета Московского университета. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 25 кВ в интегральном режиме по следующим характеристическим линиям рентгеновского спектра: SK_α , $\text{FeK}_{\alpha 1}$, $\text{CoK}_{\alpha 1}$, $\text{NiK}_{\alpha 1}$, AsL_α . В качестве эталонов использовались чистые металлы, а для серы и мышьяка соответственно пирротин и арсениопирит известного состава. Время измерения эталонов и образца 100—400 сек. Полученные экспериментальные значения K (отношение интенсивности на образце и 100%-м эталоне) корректировались введением поправок (F) на обратное рассеяние электронов, поглощение и флуоресцентное возбуж-

* Диарсенид кобальта диагностирован по сходству межплоскостных расстояний с описанным ранее диарсенидом кобальта из рудопроявления Амбед 3 и месторождения Агбар (²).

Таблица 1

Результаты анализа раммельсбергита из рудопроявления Хдер*

	Co	Ni	Fe	As	S	Сумма
K	0,135	0,198	0,0029	0,408	0,0027	
F _{общ}	1,080	1,131	0,966	0,591	0,452	
C, вес.%	12,5	17,5	0,3	69,2	0,6	100,1
Пороговая чувствительность, вес.%	0,06	—	0,05	—	0,20	

Формула: $(Ni_{0,58}Co_{0,41}Fe_{0,01})_{1,00}(As_{1,79}S_{0,04})_{1,83}$

* Электронный микроанализатор JXA-5.

Таблица 2

Междолюстные расстояния и параметры элементарной ячейки богатого кобальтом раммельсбергита (A)

Богатый Co раммельсбергит				Раммельсбергит (?)			
I	hkl	d ⁿ _{изм}	d ⁿ _{выч}	I	hkl	d ⁿ _{изм}	d ⁿ _{выч}
1	110	3,694	3,719	1	110	3,69	3,694
2	011	2,887	2,934	1/2	011	3,02	3,019
9	401	2,779	2,783	5	101	2,84	2,844
10	111; 120	2,505	2,509; 2,489	10	111	2,56	2,554
—	—	—	—	8	120	2,49	2,478
1	200	2,368	2,422	1/2	200	2,40	2,395
2	210	2,248	2,236	3/4	210	2,22	2,213
1	121	2,014	2,008	3/4	121	2,04	2,030
10	211	1,868	1,868	7	211	1,877	1,876
4	130	1,795	1,796	1/2	130	1,804	1,791
1	002	1,710	1,700	1 1/2	002	1,765	1,770
7	031	1,680	1,681	3	031	1,698	1,694
—	—	—	—	3/4	221	1,639	1,636
5	131	1,587	1,588	1 1/2	131; 112	1,598	1,597; 1,595
1	112; 310	1,541	1,546; 1,556	3/4	310	1,540	1,539
1	022	1,482	1,467	1/4	022	1,510	1,510
2	122; 311	1,412	1,404; 1,415	2	122	1,443	1,440
—	—	—	—	1/4	311	1,415	1,411
—	—	—	—	1/2	212	1,379	1,382
1	321	1,303	1,303	1/4	321	1,299	1,301
1	222	1,261	1,255	1/4	222	1,280	1,277
3	132; 240	1,245	1,235; 1,245	1/4	132	1,258	1,259
—	—	—	—	1	240	1,242	1,239
—	—	—	—	1/4	400	1,197	1,197
—	—	—	—	1	331; 312; 013	1,159	1,162; 1,161; 1,155
1	232; 150	1,128	1,130; 1,128	1/4	232; 103	1,148	1,145; 1,145
1	103; 042	1,106	1,104; 1,103	1/2	150; 113; 042	1,125	1,126; 1,123; 1,120
1	051	1,098	1,098	1/4	420; 051	1,104	1,107; 1,101
1	322	1,087	1,090	1/4	322; 142	1,094	1,097; 1,091
4	142; 151; 340	1,071	1,076; 1,071; 1,079	3/4	151; 340	1,074	1,073; 1,072
1	421	1,062	1,062	1/2	421	1,056	1,056
1	250	1,045	1,047	1/2	250; 213	1,041	1,043; 1,040
2	341	1,033	1,029	3/4	341	1,026	1,026
2	213; 242	1,006	1,011; 1,004	1	430; 242	1,018	1,018; 1,015
—	—	—	—	1/4	033; 251	1,003	1,006; 1,000
1	402	0,990	0,986	1/4	223; 402	0,992	0,994; 0,992
—	—	—	—	1/2	431; 412	0,978	0,978; 0,977

 $a_0 = 4,84$
 $b_0 = 5,80$
 $c_0 = 3,40$
 $a_0 = 4,79$
 $b_0 = 5,79$
 $c_0 = 3,54$

Примечание. Порошковая программа изучавшегося образца получена в камере РКУ-114 на установке УРС-50И на Fe-излучении; V на трубке 3,5 кв, I = 4 ма, экспозиция 70 час.

дение рентгеновских фотонов. Расчет поправок проводился по формулам, предложенным В. А. Батыревым и В. И. Рыдником (¹).

Результаты анализа приведены в табл. 1. Из нее видно, что в составе раммельсбергита при небольшом количестве Fe и S обнаруживается высокое содержание Co, почти наполовину замещающего Ni. По составу изученный раммельсбергит может быть сопоставлен лишь с синтезированными продуктами ряда $NiAs_2 - CoAs_2$ (⁹), поскольку в природе до сих пор не были известны столь богатые кобальтом разновидности.

Дифракционная картина изучавшегося раммельсбергита (образец для съемки приготовлен из порошка, нацарапанного иглой из аншлифа и закапанного в шарик из резинового клея) в целом близка таковой обычного раммельсбергита (табл. 2), но обнаруживает и ряд отличий, которые выявляются уже при визуальном сравнении порошкограмм, а также при сравнении измеренных и особенно рассчитанных межплоскостных расстояний и вычисленных параметров. Особенно четко различие в дифракционной картине проявляется в области малых углов, где у раммельсбергита 3 характерных интенсивных отражения: (101), (111) и (120) (⁷), являющихся к тому же, как было показано на синтезированных образцах ряда $NiAs_2 - CoAs_2$ (⁹), наиболее чувствительными к составу. В отличие от обычного раммельсбергита, на порошкограмме исследованного образца в области малых углов проявлено всего 2 интенсивных отражения. Индексирование рентгенограммы, проведенное методом подбора (⁵), показывает, что первое отражение соответствует отражению (101), а второе представляет собой слившиеся на порошкограмме в одну широкую линию отражения (111) и (120). Это представляется вполне естественным, поскольку при данном составе изучавшегося раммельсбергита, как следует из экспериментальных данных Розебума, отражения (111) и (120) имеют близкие значения (разница между ними около 0,02 Å) при общей тенденции d/n (111) уменьшаться, а d/n (120) увеличиваться с увеличением содержания Co.

Рассчитанные из отражений (101), (211), (130), (031) и (131) по квадратичной формуле для ромбического кристалла параметры элементарной ячейки богатого кобальтом раммельсбергита отличаются от параметров обычного раммельсбергита (табл. 2) и сопоставимы с таковыми синтезированного раммельсбергита с близким содержанием кобальта.

Вычисленные значения d/n отражений (011), (101), (111), (211), (002), (031), (131), (022) и (222) богатого кобальтом раммельсбергита оказались меньше по сравнению с обычным раммельсбергитом, а d/n отражений (110), (120), (210), (200), (130), (421), (341) и (321), — наоборот, больше. При этом одновременное увеличение и уменьшение таких отражений, как (111) — (120), (122) — (311) и (132) — (240), привело на порошкограмме к слиянию их в одну линию.

Обнаружение в природе однородного богатого кобальтом раммельсбергита указывает на возможные более широкие пределы изоморфизма между Ni и Co в этой группе диарсенидов, вероятно в связи с особыми условиями их кристаллизации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Батырев, В. И. Рыдник, Зав. лаб., № 6 (1970). ² Р. А. Виноградова, Н. И. Еремич, П. А. Брызгалов, Геол. рудн. месторожд., № 2 (1971). ³ Г. А. Крутов, Месторождения кобальта, 1959. ⁴ Г. А. Крутов, Геол. рудн. месторожд., № 4 (1970). ⁵ В. И. Михеев, В сборн. Кристаллография, Тр. Федоровской науч. сессии, М.—Л., 1952. ⁶ П. Рамдор, Рудные минералы и их сростания, ИЛ, 1962. ⁷ L. G. Berry, R. M. Thompson, Geol. Soc. Am., 85 (1962). ⁸ R. J. Holmes, Bull. Geol. Soc. Am., 58, № 4 (1947). ⁹ E. H. Roseboom, Am. Mineralogist, 48, № 3—4 (1963).