

УДК 549.766

Б. В. ОЛЕЙНИКОВ, С. Л. ШВАРЦЕВ, Н. Т. МАНДРИКОВА
и Н. Н. ОЛЕЙНИКОВА

НИКЕЛЬГЕКСАГИДРИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Во время полевых работ в районе месторождения Норильск I (карьер «Северный») внимание авторов привлекли корки и налеты голубовато-зеленого минерала. Детальное изучение показало, что он представляет собою шестиводный сульфат никеля, содержащий в переменном количестве железо, магний и медь. По составу и свойствам он оказался почти аналогичным сульфату, описанному Э. Н. Елисеевым и С. И. Смирновой (1958) из месторождений Печенги. Названные авторы пришли к выводу, что изученный ими минерал представляет собою железисто-магнистую разновидность ретгерсита. Под этим названием природный гексагидрат сульфата никеля, железа и магния вошел в сводку новых минералов (Бонштедт-Куплетская, 1958).

Выполненные нами исследования показали, что изученный сульфат по структуре близок не к тетрагональному ретгерситу, а к моноклинному гексагидриту. На этом основании минералу дано новое рациональное название никельгексагидрит (Nickelhexahydrite).

Описываемый минерал был обнаружен в карьере рудника «Северный» в 1959 г. Корки и налеты сульфата покрывали невыветрелые габбро-долериты на дне карьера, где авторы наблюдали, как сульфат кристаллизовался из рудничных вод при испарении последних в летнее время. В последующие годы этот же минерал был установлен в верхних горизонтах зоны окисления,² вскрытой карьером в его восточной части. Здесь на вертикальной стенке выработки, обращенной на юг, никельгексагидрит образует корки максимальной толщиной до 1.0 см и многочисленные налеты землистых масс, развившиеся на сильно трещиноватых габбро-долеритах, содержащих окисленные сульфиды. Замечено, что после продолжительных дождей его скопления либо резко уменьшались в размерах, либо исчезали полностью и появлялись только следующей весной. В отмеченных случаях других сульфатов в ассоциации с никельгексагидритом не было встречено.

Первичные рудные минералы на месторождении Норильск I представлены пирротинном, пентландитом, халькопиритом, кубанитом и меньше другими сульфидами. Зона окисления, имея значительную мощность, в основном сложена различными гидроокислами железа с большим количеством сульфатных минералов, среди которых Н. С. Зонтовым (1943, 1959) описаны мелантерит, пизанит, халькантит, моренозит (?), фиброферрит, ярозит и гипс.

Физические свойства. Никельгексагидрит образует налеты, корки и почкообразные агрегаты мельчайших пластинчатых кристаллов. Цвет минерала в агрегате голубовато-зеленый. При частичной дегидратации окраска становится светло-зеленой, а агрегаты — землистыми, но при этом они не рассыпаются, а сохраняют свою первичную форму. Блеск

¹ Получена Комиссией по новым минералам ВМО 24 февраля 1965 г.

² Никельгексагидрит со дна карьера нами обозначен как обр. 1, а тот же минерал из верхней части зоны окисления — обр. 2.

стеклянный. В иммерсионном препарате выявляется мелкокристаллическое строение агрегатов описываемого минерала. Иногда они имеют волокнистое сложение. Максимальный размер отдельных пластинчатых зерен не превышает величины 0.03×0.01 мм. Цвет минерала слегка зеленоватый, большей частью бесцветен. Обломки его обычно вытянуты и с двух сторон, параллельно удлинению, имеют четкие контуры. Спайность совершенная, наиболее вероятно по {010}, добавочная спайность по {100} проявлена хуже. Погасание обломков косое, угол cNg , замеренный в иммерсионном препарате, достигает 45° . Показатели преломления никельгексагидрита определены с точностью ± 0.001 и приведены в табл. 1. Величину $2V$ и оптический знак минерала ввиду малых размеров индивидов установить не удалось. По этой же причине не определен и удельный вес.

При частичном разрушении сульфата по нему в небольшом количестве развиваются точечные образования гидрокислов железа.

Таблица 1

Показатели преломления шестиводных сульфатов никеля, железа и магния

Минерал (соль)	N_g	N_p	$N_g - N_p$	
Никельгексагидрит {	обр. 1	1.494	1.469	0.025
	обр. 2	1.493	1.470	0.023
Ретгерсит (Frondel, Palache, 1949)	1.510	1.486	0.024	
Тетрагональная модификация $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ — соль	1.509	1.485	0.024	
Моноклиная модификация $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ — соль (Соболева, 1952)	1.502	1.472	0.030	
Гексагидрит	1.456	1.426	0.030	
Феррогексагидрит (Власов, Кузнецов, 1962)	1.498	1.468	0.030	
Железисто-магнийстый ретгерсит (Елисеев, Смирнова, 1958)				
		$N_{cp.} = 1.492$		

В табл. 1 для сравнения приведены величины показателей преломления искусственных и природных шестиводных сульфатов никеля, магния и железа. Из анализа цифровых данных табл. 1 видно, что показатели преломления никельгексагидрита заметно ниже таковых для ретгерсита и искусственного гексагидрата сульфата никеля.

Химический состав. Изучение двух образцов никельгексагидрита выполнено Н. Н. Олейниковой. Проанализированы водные растворы минерала. Вода в никельгексагидрите определялась З. М. Муравьевой в Томском политехническом институте методом элементарного анализа, применяемого при изучении органических веществ (Коршун, Гельман, 1949). Химический анализ показал несколько различный состав исследуемых минералов (табл. 2). В обоих анализах ведущим металлом является никель, затем следуют железо, магний и медь. Содержания трех последних элементов колеблются в довольно значительных пределах. Сумма этих металлов в обр. 1 составляет 13.10%, в обр. 2 — 5.50%. В справочнике Дж. Д. Дэна и др. (1953) нет данных о сульфатах никеля с повышенным содержанием железа, магния и меди. В обоих образцах установлено присутствие небольших количеств окисного железа, которое, скорее всего, возникло за счет частичного окисления закиси железа. После пересчета трехвалентного железа на содержание двухвалентного по методу В. С. Соболева (1949) были рассчитаны кристаллохимические формулы сульфата (табл. 2).

Пересчет химических анализов никельбюксалидрита и ретгерсита на кристаллохимические формулы

Компоненты	Образец 1						Образец 2						Ретгерсит (Frondel, Falsche, 1949)						
	весовые %	весовые %, приведенные к 100%	молекулярное количество	атомное количество кислорода	число атомов кислорода (расчет на 4)	число атомов катионов	весовые %	весовые %, приведенные к 100%	молекулярное количество	атомное количество кислорода	число атомов кислорода (расчет на 4)	число атомов катионов	Железисто-магнистый ретгерсит (Елисеев, Смирнова, 1958)	Теоретический состав ретгерсита	весовые %	молекулярное количество	атомное количество кислорода	число атомов кислорода (расчет на 4)	число атомов катионов
NiO	13,90	13,97	187	187	0,487	0,487	22,57	22,57	302	302	0,774	0,774	17,77	28,42	26,87	361	361	0,946	0,946
MgO	3,87	3,91	97	97	0,248	0,248	2,43	2,43	60	60	0,154	0,154	2,82	—	0,65	16	16	0,041	0,041
FeO	6,41	7,09	88	88	0,227	0,227	2,63	2,79	39	39	0,097	0,097	3,58	—	0,63	9	9	0,026	0,026
CuO	2,14	2,16	27	27	0,070	0,070	0,26	0,26	3	3	0,007	0,007	0,15	—	—	—	—	—	—
CoO	0,08	0,08	1	1	0,003	0,003	0,03	0,03	1	1	0,002	0,002	0,34	—	—	—	—	—	—
MnO	0,09	0,09	1	1	0,003	0,003	0,07	0,07	1	1	0,003	0,003	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,68	—	—	—	—	—	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	Не обн.	—	—	—	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,74	—	—	—	—	—	—
SO ₃	30,43	30,58	382	1146	2,967	0,989	30,82	30,81	385	1155	2,965	0,988	31,24	30,46	30,32	378	1134	2,988	0,996
H ₂ O	41,90	42,12	2316	—	—	—	41,05	41,04	2258	—	—	—	40,39	41,12	41,53	2285	—	—	—
Не растворимый остаток	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,50	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,50	100,00	—	1547	4,001	—	100,04	100,00	—	1561	4,002	—	100,32	100,00	100,00	1520	4,001	—	—

Общий дефицит 1547 : 4 = 387
 Кристаллизационная вода 2316 : 387 = 5,98
 Кристаллохимические формулы:
 Образец 1: $(Ni_{0,487}Mg_{0,248}Fe_{0,227}Cu_{0,070}Mn_{0,003}Zn_{0,003}Ca_{0,003}Al_{0,003}SO_3)_4 \cdot 6H_2O$
 Образец 2: $(Ni_{0,774}Mg_{0,154}Fe_{0,097}Co_{0,002}Mn_{0,003}Zn_{0,003}Ca_{0,002}Al_{0,002}SO_3)_4 \cdot 6H_2O$
 Ретгерсит: $(Ni_{0,946}Mg_{0,041}Fe_{0,026}Co_{0,002}Mn_{0,002}Zn_{0,003}Ca_{0,002}Al_{0,002}SO_3)_4 \cdot 6H_2O$

Общий дефицит 1561 : 4 = 390
 Кристаллизационная вода 2258 : 390 = 5,84
 Кристаллохимические формулы:
 Образец 1: $(Ni_{0,487}Mg_{0,278}Fe_{0,227}Cu_{0,010}Mn_{0,003}Co_{0,002})_4 \cdot 5,98H_2O$
 Образец 2: $(Ni_{0,774}Mg_{0,156}Fe_{0,097}Cu_{0,001}Mn_{0,003}Co_{0,002})_4 \cdot 5,84H_2O$
 Ретгерсит: $(Ni_{0,946}Mg_{0,041}Fe_{0,026}Co_{0,002}Mn_{0,002}Zn_{0,003}Ca_{0,002}Al_{0,002}SO_3)_4 \cdot 6H_2O$

Общий дефицит 1520 : 4 = 380
 Кристаллизационная вода 2285 : 380 = 6,02
 Кристаллохимические формулы:
 Образец 1: $(Ni_{0,487}Mg_{0,278}Fe_{0,227}Cu_{0,010}Mn_{0,003}Co_{0,002})_4 \cdot 5,98H_2O$
 Образец 2: $(Ni_{0,774}Mg_{0,156}Fe_{0,097}Cu_{0,001}Mn_{0,003}Co_{0,002})_4 \cdot 5,84H_2O$
 Ретгерсит: $(Ni_{0,946}Mg_{0,041}Fe_{0,026}Co_{0,002}Mn_{0,002}Zn_{0,003}Ca_{0,002}Al_{0,002}SO_3)_4 \cdot 6H_2O$

Ретгерсит из Невады отличается от исследованного нами сульфата малыми количествами магния и железа и отсутствием меди (Fron del, Palache, 1949). Сравнение кристаллохимической формулы минерала из Печенги с формулой обр. 2 Норильского месторождения показывает их большое сходство (табл. 2). Некоторое отличие заключается лишь в присутствии в сульфате из Печенги цинка, который в никельгексагидрите фиксируется спектральным анализом в виде следов. Принимая во внимание, что медь не вошла в состав нерастворенного остатка минерала, изученного Э. Н. Елисеевым и С. М. Смирновой, можно по аналогии с сульфатами Норильска допустить, что катион меди входит в молекулу сульфата из Печенги.

Кроме элементов, установленных химическим путем, спектральным анализом, выполненным в Томском политехническом институте А. Д. Глазуновой, в никельгексагидрите обнаружены следы цинка, свинца, титана и хрома.

Рентгенометрический анализ. Рентгенометрическое исследование выполнено Н. Т. Мандриковой. Полученные данные сведены в табл. 3, где помещены также величины межплоскостных расстояний и интенсивности некоторых

природных сульфатов никеля, железа, магния и меди. Условия съемки: Со-антикатод, Fe-фильтр; $D=57.3$ мм, $d=0.25$ мм; $V=30$ кв, $I=10$ ма.

Сравнение рентгенометрических данных никельгексагидрита с данными других сульфатов (табл. 3) показывает, что минерал очень близок к шестиводному сульфату никеля, магния и железа из Печенги (Елисеев, Смирнова, 1958), к гексагидриту и феррогексагидриту и существенно отличается от ретгерсита. Это позволяет считать никельгексагидрит и образец Э. Н. Елисеева изоструктурными гексагидриту, а не ретгерситу.

Сопоставление рентгенограмм никельгексагидрита и моренозита, эпсомита, пизанита, халькантита, мелантерита и измененного кировита показывает, что на рентгенограммах первого отсутствуют линии вышеперечисленных сульфатов. Следовательно, магний, железо и медь в сульфате из Норильска, как и в так называемом железисто-магнистом ретгерсита из Печенги, присутствуют в виде изоморфной примеси к ведущему элементу сульфата — никелю.

ИК-спектр. В институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР были получены спектры инфракрасного поглощения для двух образцов изученного минерала и искусственного шестиводного тетрагонального сульфата никеля (рис. 1). Измерения производились на ИК-спектрометре UR-10. Во всех случаях навеска исследуемого вещества составляла 3 мг. ИК-спектры обоих образцов никельгексагидрата практически тождественны и лишь немного отличаются друг от друга по интенсивности полос поглощения в области $1800-900$ см^{-1} . В этой области ИК-спектры минерала подобны таковым для тетрагонального гексагидрата сернокислого никеля. В то же время спектры инфракрасного поглощения сульфатов из Норильска в области собственных колебаний каркаса минерала ($900-400$ см^{-1}) четко отличаются от таковых для искусственной соли никеля. Объяснить это отклонение изоморфным замещением никеля магнием, железом и медью вряд ли можно, так как характер инфракрас-

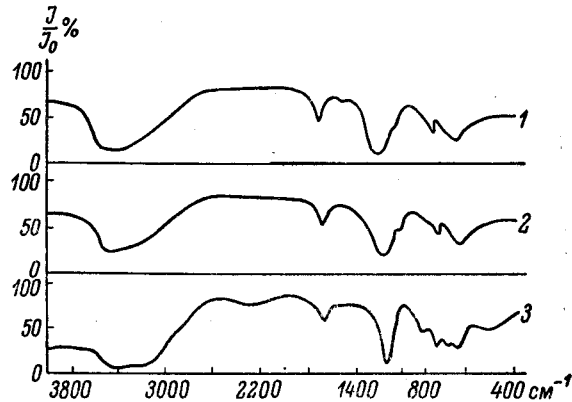


Рис. 1. ИК-спектры образцов никельгексагидрата (1, 2) и искусственного шестиводного тетрагонального сульфата никеля (3).

Таблица 3

Рентгенометрические характеристики некоторых сульфатов никеля, железа, магния и меди

Никельсалицилат		Гексагидрат (материал авторов)		Феррогексагидрат (Власов, Кузнецов, 1962)		Железисто-магнийсый ретерсит (Елисеев, Смирнова, 1958)				Ретерсит		Эпсомит (Михеев, 1957)		Мелангерит		Пиванит (Надлерейн-вилл, 1963)		Хелькантит (Михеев, 1957)		Продукт именованья кировита (материал авторов)				
I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	hkl	I	$\frac{d_k}{n}$ нем.	$\frac{d_k}{n}$ выч.	I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	I	$\frac{d_k}{n}$	
—	—	—	—	—	—	011	—	—	6.353	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	5.80	5	5.80	—	6.05	—	2	5.952	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	5.41	6	5.41	—	—	—	3	5.798	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	5.08	7	5.08	3	5.47	—	4	5.505	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	4.89	5	4.89	2	5.12	—	6	5.400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	4.48	1	4.50	6	4.89	—	—	4.830	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4.35	10	4.35	—	—	004	2	4.450	4.565	4.60	4	3.41	2	3.45	1	4.02	1	4.01	8	2.74	10	4.46	—	—
—	—	—	—	1	4.32	110	10	4.359	4.631	4.26	10	3.17	—	—	7	3.78	10	3.77	8	2.65	1	4.24	—	—
1	4.12	3	4.11	2	4.17	—	—	4.064	—	—	—	3	2.96	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	3.98	8	3.98	4	4.05	113	8	3.993	3.792	3.77	1	2.74	1	2.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	3.89	1	3.89	4	4.07	014	—	—	3.804	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	3.69	2	3.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	3.57	5	3.56	4	3.62	—	3	3.559	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	3.44	3	3.43	2	3.49	—	2	3.422	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	3.36	3	3.35	2	3.40	200	2	3.339	3.384	3.38	2	2.21	3	2.19	3	2.63	7	2.632	4	1.848	9	2.89	—	—
—	—	—	—	4	3.21	015	2	3.198	3.232	3.22	1	2.10	3	2.09	1	2.50	1	2.537	4	1.770	4	2.75	—	—
3	3.16	4	3.16	5	3.20	022	2	3.172	3.177	3.18	1	1.96	2	2.01	1	2.42	1	2.421	6	1.625	1	2.66	—	—
3	3.04	2	3.06	2	3.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2.98	4	2.98	7	2.97	023	2	2.970	2.963	2.96	3	1.88	1	1.90	1	2.17	1	2.183	2	2.02	5	2.56	—	—
9	2.89	9	2.89	7	2.93	212	9	2.895	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	2.83	2	2.82	5	2.80	—	2	2.805	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2.76	4	2.76	5	2.76	024	3	2.761	2.726	2.72	3	1.72	2	1.72	2	2.07	1	2.04	4	2.42	4	2.42	—	—
4	2.67	5	2.67	6	2.68	—	3	2.672	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2.57	4	2.57	3	2.60	116	2	2.588	2.582	2.57	4	1.65	1	1.65	3	1.96	5	1.964	1	1.92	4	2.24	—	—
3	2.49	4	2.49	4	2.53	—	2	2.497	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2.41	3	2.39	—	—	125	2	2.398	2.338	2.34	4	1.61	2	1.61	3	1.87	7	1.87	3	1.793	1	2.14	—	—

ного поглощения в области колебаний каркаса минерала как для обр. 1, так и для обр. 2 аналогичен, хотя они и заметно отличаются друг от друга по содержанию никеля, железа, магния и меди. Остается допустить, что имеются существенные различия в структуре никельгексагидрита и тетрагонального шестиводного сульфата никеля.

Термический анализ минерала выполнен Г. В. Белобородовой. На рис. 2 приведены кривые нагревания обр. 1 и обр. 2 никельгексагидрита и химически чистого тетрагонального шестиводного сульфата никеля. Низкотемпературные части термограмм никельгексагидрита и соли никеля отличаются незначительно. На кривых нагревания 1 и 3 первый эндотермический эффект зафиксирован при температуре 85–90°. По аналогии с другими сульфатами (Цветков, Вальяшихина, 1955) он, вероятно, и обусловлен плавлением вещества. Небольшой эндотермический эффект при 120°, наблюдаемый на термограммах никельгексагидрита, на кривой нагревания гексагидрата сернокислого никеля не зафиксирован. Как показывает сравнение кривой нагревания сульфата обр. 1 и синхронной ей кривой изменения веса (рис. 3), эффект при 120° соответ-

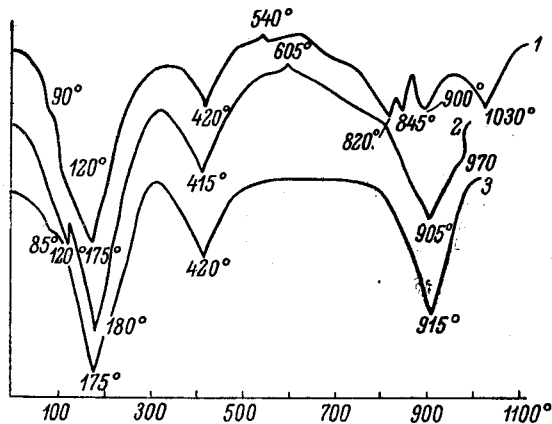


Рис. 2. Кривые нагревания никельгексагидрита (1 — обр. 1; 2 — обр. 2) и искусственного шестиводного тетрагонального сульфата никеля (3).

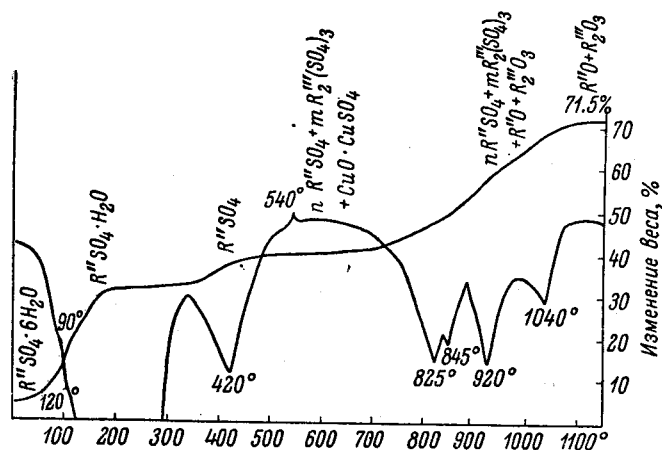


Рис. 3. Кривая нагревания никельгексагидрита (обр. 1) и синхронная ей кривая изменения веса.

ствует потере образцом около половины всей воды, находившейся в минерале. Далее на всех трех кривых нагревания (рис. 2) виден крупный эндотермический минимум при 175–180° и более мелкий эффект при 415–420°. Первый из них соответствует появлению моногидрата, а второй отвечает обезвоживанию последнего. Это наглядно видно из сравнения кривой изменения веса (рис. 3). От термограммы моренозита (рис. 4) кривые нагревания никельгексагидрита и шестиводного тетрагонального сульфата никеля (рис. 2) отличаются отсутствием эффекта при 40°. Тем-

пература последнего эндотермического эффекта, связанного с полным обезвоживанием моренозита, по данным А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной (1955), составляет 390° , согласно О. С. Соболевой (1953) она несколько выше — 420° и совпадает с температурой обезвоживания $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и никельгексагидрата (рис. 2).

На кривых нагревания никельгексагидрата фиксируется небольшой по интенсивности экзотермический эффект при 540° (обр. 1), а для обр. 2 при 605° . На кривых нагревания соли $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) и моренозита (рис. 4) подобный эффект отсутствует. Экзотермические пики в средне-температурной области наблюдаются у железосодержащих сульфатов,

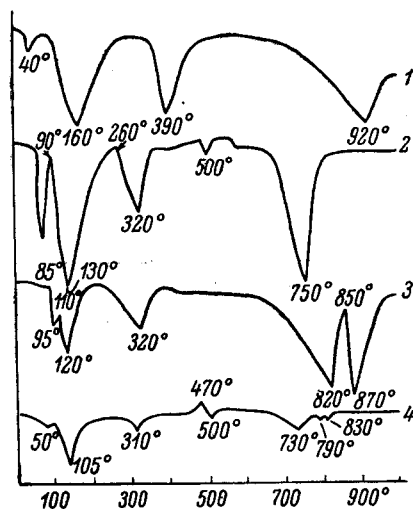


Рис. 4. Кривые нагревания моренозита (1), мелантерита (2), халькантита (3) и пизанита (4), по данным А. И. Цветкова, Е. Н. Вальяшихиной (1955).

в частности у мелантерита и пизанита (рис. 4). По данным А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной, появление экзотермического эффекта фиксирует реакцию окисления железа. В обр. 1 содержание закисного железа 6.41%. Его полное окисление, по аналогии с данными А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной, происходит при 540° , что является верхним пределом для чистой железистой соли. В обр. 2 количество закисного железа значительно меньше (2.63%), следовательно, при одинаковых условиях его будет происходить труднее. Появление окисных соединений железа сдвигается в область более высоких температур, что и фиксируется экзотермическим эффектом при 605° .

В высокотемпературной области термограммы различных по составу образцов никельгексагидрата заметно отличаются друг от друга по форме широкого эндотермического эффекта, фиксирующего реакцию разложения обезвоженного сульфата. На кривой нагревания обр. 2, содержащего в своем составе значительно меньшие количества Fe^{2+} и Cu^{2+} , чем в обр. 1 (табл. 2), наблюдается большой пик при 905° . В целом названный эффект почти тождествен в отношении его интенсивности и температурного интервала эндотермическому эффекту, наблюдаемому на кривой нагревания соли $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) и моренозита (рис. 4).

Сложную форму имеет высокотемпературный эффект, полученный при нагревании обр. 1 в интервале $800-900^{\circ}$. Изгиб кривой нагревания, фиксирующий диссоциацию сульфата, осложнен тремя мелкими эндоэффектами при 820 , 845 и 900° . Расшифровка их возможна путем сравнения высокотемпературной части термограмм сульфатов никеля, железа и меди. На кривых нагревания соли $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), моренозита и мелантерита (рис. 4) разрушению обезвоженных сульфатов соответствует большой по площади, но простой по форме эндотермический эффект. В противоположность вышесказанному диссоциация медьсодержащих сульфатов — пизанита и халькантита (рис. 4) — сопровождается эндотермическими эффектами в интервале $670-870^{\circ}$. По данным А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной (1955), у медьсодержащих сульфатов наблюдается двухступенчатое разложение соли, сначала возникает промежуточное соединение состава $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, которое дальше разлагается на CuO и SO_3 . Учитывая, что в обр. 1 содержание CuO равно 2.14%, мы вправе ожидать, что это определенным образом отразится и на характере термограммы минерала. Высокотемпературная часть его термограммы по форме

очень напоминает аналогичную часть кривой нагревания пизанита (рис. 4).

На обеих термограммах и в высокотемпературной области наблюдается по три мелких эндотермических эффекта. Для пизанита температуры эффектов составляют 730, 790 и 830°, тогда как на кривой нагревания обр. 1 никельгексагидрита они несколько смещены в более высокую область и соответственно равны 820, 845 и 900°. Отмеченное явление, вероятно, следует объяснить тем, что образование промежуточных соединений меди задерживается из-за того, что диссоциация сульфата никеля имеет место при более высоких температурах, чем сульфатов железа и меди.

К сожалению, лишь обр. 1 никельгексагидрита был нагрет до температуры 1100°. На кривой нагревания отмечен небольшой эндоэффект при 1030°. Появление его, вероятно, обусловлено присутствием сульфата магния. Это следует из сопоставления имеющихся в нашем распоряжении термограммы эпсомита и подобной термограммы из работы А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной, где при температуре 1010—1070° четко выражен эндотермический эффект.

Таким образом, сложный состав никельгексагидрита, представляющего собой шестиводный сульфат никеля, железа, магния и меди, полностью отражается на характере его термограммы, которая в различных температурных интервалах обладает определенным сходством с термограммами моренозита, мелантерита, пизанита и эпсомита.

Изоморфные замещения в шестиводных сульфатах никеля, магния и железа. Рассмотрим в общих чертах изоморфизм в природных шестиводных сульфатах никеля и железа. Учитывая, что нередко шестиводные сульфаты названных металлов образуются при частичной дегидратации семиводных, а последние изучены гораздо полнее, кратко остановимся на характере изоморфных замещений в минералах групп эпсомита и мелантерита.

В семиводных сульфатах полная изоморфная смесимость никеля и магния в настоящее время доказана исследованиями природных и искусственных соединений (Соболева, 1952; Дэна и др., 1953). Этому способствуют одинаковые радиусы ионов обоих металлов, а именно: $Ni^{2+} = Mg^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$, и идентичный характер структуры этих сульфатов.

Иначе обстоит дело с семиводным сульфатом железа — мелантеритом, который образует несовершенный изоморфный ряд с эпсомитом и моренозитом. В эпсомите, согласно литературным данным, может присутствовать до 13% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. В то же время в мелантерите содержание $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ достигает 43% (Елисеев, 1961). В искусственных соединениях типа моренозита было прослежено замещение никеля железом до максимального соотношения $Fe : Ni = 1 : 5$ (Дэна и др., 1953). Однако в сульфате железа никель изоморфно присутствует в большей пропорции, чем соотношение $Fe : Ni = 1 : 5$. Так, в приводимом Н. С. Зонтовым (1943) анализе мелантерита из зоны окисления месторождения Норильск I количество NiO составило 7.74% при содержании FeO, равном 18.50%. Причиной несовершенства изоморфизма в системах $NiSO_4 \cdot 7H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O$ являются различия в типах симметрии кристаллов минералов и в меньшей степени — отличия радиусов ионов ($Fe^{2+} = 0.80 \text{ \AA}$). Как и следовало ожидать, при неодинаковом радиусе ионов катионы меньшего размера (Ni и Mg) легче входят в решетку соединений с катионом большего радиуса (Fe^{2+}), поэтому содержание NiO и MgO в мелантерите гораздо больше, чем FeO в моренозите и эпсомите.

Медь в очень ограниченных пределах изоморфно замещает никель и магний в моренозите и эпсомите (Дэна и др., 1953), но очень охотно и в большом количестве (до 50% и более) замещает железо в мелантерите, давая минерал пизанит.

На рис. 5 изображены составы известных нам природных минералов в системе $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из расположенных в углах данной диаграммы сульфатов ретгерсит и гексагидрит распространены достаточно широко, а феррогексагидрит обнаружен как продукт дегидратации мелантерита (Власов, Кузнецов, 1962). Проанализируем указанную диаграмму. Принимая во внимание, что один из крайних членов диаграммы — ретгерсит — кристаллизуется в тетрагональной сингонии, а два других принадлежат к моноклинной, нельзя допустить существования совершенного изоморфизма в ряду $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не говоря уже о ряде $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вместе с тем рентгенометрические данные никельгексагидрита из месторождения Норильск 1 (обр. 1 и 2) и сульфата из Печенги (Елисеев, Смирнова, 1958) показывают, что названные минералы представляют собою мономинеральные образования, а следовательно, магний, железо и медь изоморфно замещают ведущий катион минерала — никель.

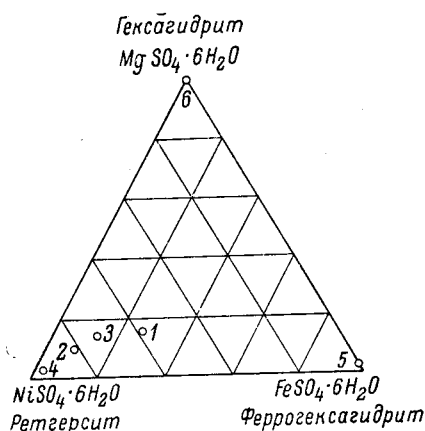


Рис. 5. Вещественный состав природных шестиводных сульфатов никеля, магния и железа.

1 — никельгексагидрит (обр. 1); 2 — никельгексагидрит (обр. 2); 3 — железисто-магнийский ретгерсит Печенги (Елисеев, Смирнова, 1958); 4 — ретгерсит (Frondel, Valache, 1949); 5 — феррогексагидрит (Власов, Кузнецов, 1962); 6 — гексагидрит (Дэна и др., 1953).

Видно из сравнения данных химических анализов обр. 1 и 2 (табл. 2), между содержанием FeO в существенно никелевом шестиводном сульфате и присутствием в нем CuO есть определенная зависимость. Заметное повышение количества железа, по-видимому, облегчает вхождение в кристаллическую решетку никельгексагидрита двухвалентной меди.

К вопросу о сингонии шестиводного сульфата никеля, магния и железа. Э. Н. Елисеев и С. И. Смирнова, впервые описавшие природный шестиводный сульфат никеля, магния и железа, отнесли его к тетрагональной сингонии и на том основании назвали данный минерал железисто-магнийстой разновидностью ретгерсита.

К сожалению, мы не располагали кристаллами никельгексагидрита, пригодными для гониометрических измерений и специальных рентгеноструктурных исследований, которые бы позволили непосредственно определить его симметрию. Поэтому рассмотрим только данные, позволяющие косвенно судить о степени симметрии минерала.

В процессе исследования было установлено, что показатели преломления изученного сульфата заметно ниже таковых для природного ретгерсита и химически чистой соли $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Анализ результатов химического изучения никельгексагидрита и наблюдаемых в нем изоморфных замещений показывает, что в минерале имеет место замена части Ni на катионы Fe^{2+} , Mg^{2+} и Cu^{2+} . Как катион Ni^{2+} , так и Fe^{2+} и Cu^{2+} обладают высокой рефракцией, и замена никеля на железо и медь в сульфатах без искажения структуры минерала не должна привести к понижению его

Граница возможного замещения ионов никеля железом в шестиводных сульфатах, видимо, несколько шире, чем в семиводных сульфатах никеля. Этот предел еще более увеличится, если учесть, что в обр. 1 присутствует заметное количество меди ($\text{CuO} = 2.14\%$). Известно, что энергетические характеристики ионов Cu^{2+} и Fe^{2+} близки, а ионные радиусы их одинаковы и равны 0.80 Å. Это дает основание допустить, что Cu^{2+} в сульфате никеля, железа и магния из зон окисления сульфидных медно-никелевых месторождений занимает то же положение, что и Fe^{2+} . Как

ионные радиусы их одинаковы и равны 0.80 Å. Это дает основание допустить, что Cu^{2+} в сульфате никеля, железа и магния из зон окисления сульфидных медно-никелевых месторождений занимает то же положение, что и Fe^{2+} . Как

показателей преломления. Количество же магна в сульфате невелико, чтобы им можно было бы объяснить значительное понижение показателей преломления минерала по сравнению с таковым для ретгерсита. Остается допустить, что имеются существенные различия в структурах ретгерсита и никельгексагидрита, обусловившие специфику их оптических свойств. Известно, что при замене никеля на железо в семиводных сульфатах структура вещества искажается. В плоскости (101) мелантерита атомы железа смещены на $14^{\circ}16'$ по сравнению со структурой моренозита (Елисеев, 1961). В группе известных природных шестиводных сульфатов никеля, магна и железа не только сульфат железа, но и сульфат магна не изоструктурны с сульфатом никеля. Поэтому естественно, что присутствие повышенных количеств магна, железа и меди в шестиводном существенно никелевом сульфате должно исказить структуру минерала по сравнению с таковой ретгерсита, т. е. можно предположить, что никельгексагидрит, так же как и сульфат из месторождений Печенги, по сравнению с ретгерситом обладают различной структурой.

Описанный выше характер кристаллов никельгексагидрита (пластичная форма, наличие спайности наиболее вероятно по {010} и {100}, косое погасание), по В. Б. Татарскому (1953), свидетельствует в пользу моноклинной сингонии сульфата. Анализ тройной диаграммы (рис. 5) также допускает, что изученный минерал скорее всего кристаллизуется в моноклинной сингонии.

Данные рентгенометрии никельгексагидрита и феррогексагидрита показывают их близкое сходство: для дебаеграмм этих минералов характерны одинаковое распределение интенсивности и мало отличающиеся межплоскостные расстояния. В классе сульфатов подобное явление наблюдается в группах эпсомита и моренозита, мелантерита и пизанита (табл. 3). Если сравнить данные эпсомита и моренозита, мелантерита и пизанита, то видно, что они очень близки. Столь родственные дебаеграммы никельгексагидрита, гексагидрита и феррогексагидрита при существенно различном химическом составе могут являться следствием и доказательством их изоструктурности. Возможность такого значительного изоморфного замещения магна ионами Ni^{2+} , Fe^{2+} и Cu^{2+} в структуре гексагидрита, какое имеет место в никельгексагидрите, вполне реальна в силу близких ионных радиусов и энергетических данных ионов при наличии одинаковой структуры.

Итак, по данным рентгенометрического анализа никельгексагидрит можно отнести к группе гексагидрита, что является подтверждением предположения о принадлежности его к моноклинной сингонии.

Отличны друг от друга в области колебаний каркаса ($900-400\text{ см}^{-1}$) и ИК-спектры никельгексагидрита и искусственного шестиводного сульфата никеля. Несоответствия полос поглощения в отмеченной области также могут быть объяснены наличием определенных различий в структуре исследуемых веществ.

Таким образом, анализ результатов оптического, химического, рентгенометрического и инфракрасноспектрометрического изучения сульфата из месторождения Норильск I не дает основания считать его разновидностью ретгерсита. Многие факты позволяют утверждать, что никельгексагидрит кристаллизуется, вероятно, в моноклинной сингонии.

Условия образования. В лабораторной обстановке получены две полиморфные модификации шестиводного сульфата никеля: моноклинная и тетрагональная. Первая модификация кристаллизуется из растворов сернокислого никеля при температуре выше 53.3° , вторая — из чистых водных растворов в интервале температур от 31.5 до 53.3° или при более низкой температуре, но уже из растворов, содержащих избыток свободной серной кислоты (Дэна и др., 1953). Кроме того, тетрагональная модификация $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ образуется при кристаллизации из раствора с отри-

цательной температурой, если последний также содержит свободную серную кислоту (Frondel, Palache, 1949).

Условия нахождения никельгексагидрита, отмеченные ранее, позволяют считать, что образование его в пределах месторождения Норильск I происходит как при положительной, так и отрицательной температурах из вод зоны окисления, содержащих избыток серной кислоты. Примером никельгексагидрита, образующегося при положительных температурах (10—25°) из растворов с избытком H_2SO_4 , является обр. 1. Авторы наблюдали, как минерал кристаллизовался из рудничных вод, испаряющихся в жаркое время лета (июль) в углублениях дна карьера. Представление о содержании в рудничных водах ведущих металлов, образующих молекулу сульфата, дают анализы 1 и 2 (табл. 4). Эти воды обладают кислой средой, обусловленной избытком серной кислоты, в них присутствуют в достаточных, а иногда в очень больших количествах все металлы, установленные в молекуле минерала.

Таблица 4

Содержание никеля, железа, магния, меди, кобальта и сульфат-иона в водах зоны окисления месторождения Норильск I (в мг/л)

№ анализа	Характер водопункта	Глубина (в м)	pH	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Cr ²⁺	SO ₄ ²⁻	Co ²⁺
1	Рудничные воды карьера . . .	—	<4.0	300.0	190.0	12.0	Не опр.	18.0	210.0	Не опр.
2	То же	—	6.2	500.0	40.0	6.0	192.0	Не опр.	1500.0	Не опр.
3	Капез из мерзлоты	35.0	1.8	30000	8000	400.0	Не опр.	500.0	102000.0	3600.0
4	То же	38.0	6.9	30.0	1.0	0.7	156.0	0.5	2500.0	0.5
5	Лед	3.0	2.0	Не опр.	8.0	600.0	72.0	15.0	1125.0	0.01

На возможность образования части никельгексагидрита при отрицательных температурах указывает тот факт, что максимальное количество его на стенках карьера фиксируется весной и в начале лета. После продолжительных летних дождей количество корок сульфата резко уменьшается или они исчезают совсем. Кроме того, химический анализ капеза мерзлой породы, а также льда из этих пород (табл. 4, анал. 3—5) показывает высокие содержания никеля, магния, железа, меди и сульфат-иона. Такое положение объясняется тем, что затрудненный водообмен в мерзлой толще способствует накоплению в водах химических элементов (Шварцев, 1963). Повышение pH рассматриваемых вод и увеличение концентрации сульфат-иона, никеля, железа, магния, меди в растворе, несомненно, должно привести к выпадению сульфатов и, в частности, никельгексагидрита.

Как показали исследования, современные процессы окисления сульфидных руд, происходящие в толще мерзлых пород, могут непрерывно поставлять новый материал, идущий на образование сульфатов. Последние в пределах деятельного слоя при благоприятной обстановке переотлагаются вновь. В нашем случае такие условия возникают на южной стенке карьера, где породы трещиноваты, а содержащиеся в них сульфиды железа, никеля и меди частично окислены. Циркулирующие по этим породам «волосные» воды растворяют накопившиеся в них зимою сульфаты, мигрируют к стенкам карьера, испаряясь, образуют корки сульфатных минералов.

Образцы описанного никельгексагидрита хранятся в Минералогическом музее Томского политехнического института им. С. М. Кирова.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. И. Баженову, И. К. Баженову, А. М. Кузьмину, В. К. Черепнину за критический разбор рукописи данной статьи и высказанные при этом заключения и советы. Авторы весьма признательны членам Комиссии по новым минералам В. Б. Татарскому, А. В. Франк-Каменецкому и другим, ознакомившимся с рукописью и высказавшим свои пожелания.

Литература

- Бонштедт-Куплетская Э. М. (1958). Новые минералы. VII. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 87, вып. 4.
- Власов В. В., А. В. Кузнецов. (1962). О мелантерите и продуктах его изменения. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 91, вып. 4.
- Дэна Дж. Д., Э. С. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель. (1953). Система минералогии, т. II, подтом 1. Изд. ИЛ.
- Елисеев Э. Н. (1961). Вопросы геохимии никеля. В сб.: Ультраосновные и основные интрузии Печенги. Изд. АН СССР.
- Елисеев Э. Н., С. И. Смирнова. (1958). Железисто-магнитный ретгерсит. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 87, вып. 1.
- Зонтов Н. С. (1943). Никелевые минералы Норильских руд. Бюлл. бюро техн. информ. Норильск. комбината, № 56.
- Зонтов Н. С. (1959). О зоне окисления вюрмского времени в Норильском месторождении медно-никелевых сульфидных руд. ДАН СССР, т. 129, № 2.
- Коршун М. О., Н. Э. Гельман. (1949). Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат.
- Михеев В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат.
- Надарейшвили В. К. (1963). Пизанит из Худесского медноколчеданского месторождения (Сев. Кавказ). Тр. КИМС, сер. геолог., вып. IV.
- Соболев В. С. (1949). Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. унив., Львов.
- Соболева О. С. (1952). Оптические свойства смешанных кристаллов $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Минер. сб. Львовск. геолог. общ., № 6.
- Соболева О. С. (1953). Термическое исследование смешанных кристаллов семиводных сульфатов магния и никеля. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 7.
- Татарский В. Б. (1953). Таблица для определения форм спайности, осности и сингонии минералов в иммерсии. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 82, вып. 4.
- Цветков А. И., Е. П. Вальяшина. (1955). Материалы по термическому исследованию минералов, II. Тр. ИГН, вып. 157, сер. петр., № 45.
- Шварцев С. Л. (1963). Некоторые результаты гидрогеохимических исследований в условиях многолетней мерзлоты. Геол. рудн. месторожд., № 2.
- Fron del C., Ch. Palache. (1949). Retgersite, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. Amer. Miner., № 3—4.

Сибирский научно-исследовательский институт геологии,
геофизики и минерального сырья,
Новосибирск.