

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 гидроксидов железа.

Таблица 1

Показатели преломления шестиводных сульфатов никеля, железа и магния

Минерал (соль)	N_g	N_p	$N_g - N_p$
Никельгексагидрит { обр. 1 обр. 2	1.494	1.469	0.025
	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_{0,278} Fe_{0,227} Cu_{0,010} Mn_{0,003} Co_{0,002}) [SO₄]_{1,0} · 5,98 · H₂O.
 Образец 2 (Ni_{0,774} Mg_{0,156} Fe_{0,097} Cu_{0,001} Mn_{0,003} Co_{0,002}) [SO₄]_{1,0} · 5,84 · H₂O.
 Ретгерсит (Ni_{0,946} Mg_{0,041} Fe_{0,026}) [SO₄]_{1,0} · 6,02 · H₂O.
 Железисто-магнистый ретгерсит (Ni_{0,615} Mg_{0,190} Fe_{0,133} Co_{0,012} Zn_{0,020}) [SO₄]_{1,0} · 6 · H₂O.

Ретгерсит из Невады отличается от исследованного нами сульфата малыми количествами магния и железа и отсутствием меди (FrondeI, 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-

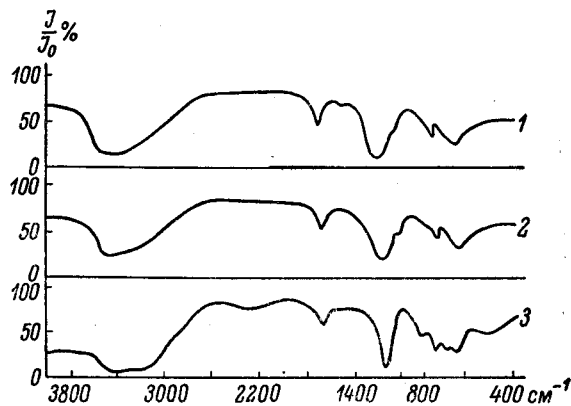


Рис. 1. ИК-спектры образцов никельгексагидрата (1, 2) и искусственного шестиводного тетрагонального сульфата никеля (3).

Таблица 3

Рентгенометрические характеристики некоторых сульфатов никеля, железа, магния и меди

Никельсалицират		Гексагидрат (материал авторов)		Феррогексагидрат (Власов, Кузнецов, 1962)		Железисто-магнийсый ретерсит (Елисеев, Смирнова, 1958)				Ретерсит		Эпсомит		Моренозит (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	$\frac{d_k}{n}$	$\frac{d_k}{n}$ 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	$\frac{d_k}{n}$	
—	—	—	—	—	—	011	—	—	6.353	2	6.4	—	6.353	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	5.80	5	5.80	—	—	—	2	5.952	—	—	—	—	—	1	7.5	1	6.8	1	—	10	5.40	1	10	4.67	1	20.5
5	5.41	6	5.41	—	—	—	3	5.798	—	—	—	—	—	3	5.9	1	6.0	1	—	10	3.96	7	10	3.96	7	9.3
5	5.08	6	5.07	—	—	—	4	5.505	—	—	—	—	—	3	5.3	6	5.3	2	—	10	3.69	1	10	3.69	1	6.8
4	4.89	5	4.89	—	—	—	4	5.400	—	—	—	—	—	1	4.50	2	4.45	10	—	8	5.45	1	8	5.45	1	6.3
1	4.48	1	4.50	—	—	004	2	5.001	—	—	—	—	—	10	4.22	10	4.20	1	—	10	3.28	9	10	3.28	9	5.45
10	4.35	10	4.40	—	—	110	4	4.830	—	—	—	—	—	2	3.76	2	3.75	—	—	6	3.02	1	6	3.02	1	5.14
—	—	—	—	—	—	112	10	4.450	4.60	4	4.60	4.565	4.631	2	3.41	2	3.45	1	—	2	4.15	6	2	4.15	6	4.72
1	4.12	3	4.11	—	—	113	3	4.359	4.26	10	4.26	4.241	—	—	—	—	—	—	—	1	4.01	8	2	4.01	8	2.74
9	3.98	8	3.98	—	—	014	8	4.064	—	—	—	—	—	1	2.96	1	2.96	—	—	8	3.77	8	2	3.77	8	4.24
7	3.89	1	3.89	—	—	—	—	3.993	3.77	1	3.77	3.756	3.785	3	2.87	4	2.85	4	—	8	3.65	8	2	3.65	8	3.97
2	3.69	2	3.70	—	—	—	—	—	3.804	—	—	—	—	2	2.74	1	2.75	—	—	2	3.25	5	2	3.25	5	3.82
4	3.57	5	3.56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2.66	3	2.65	1	—	2	3.16	4	2	3.16	4	3.57
2	3.44	3	3.43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	2.66	3	2.65	1	—	2	3.08	6	2	3.08	6	3.38
1	3.36	3	3.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2.48	2	2.49	—	—	2	2.92	6	2	2.92	6	3.38
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2.38	2	2.36	1	—	2	2.92	2	2	2.92	2	3.23
3	3.16	4	3.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2.27	3	2.24	2	—	2	2.75	7	2	2.75	7	3.11
3	3.04	2	3.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2.21	3	2.19	3	—	2	2.75	7	2	2.75	7	2.97
2	2.98	4	2.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2.10	3	2.09	1	—	3	2.63	4	2	2.63	4	2.89
9	2.89	9	2.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2.10	3	2.09	1	—	3	2.50	1	2	2.50	1	2.75
1	2.83	2	2.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2.03	1	2.01	1	—	2	2.42	1	2	2.42	1	2.66
4	2.76	4	2.76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.96	2	1.94	2	—	2	2.31	6	2	2.31	6	2.56
4	2.67	5	2.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.88	1	1.90	1	—	1	2.17	1	2	2.17	1	2.56
2	2.57	4	2.57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1.88	2	1.86	1	—	1	2.11	1	2	2.11	1	2.42
3	2.49	4	2.49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1.80	1	1.79	2	—	2	2.07	1	2	2.07	1	2.42
2	2.41	3	2.39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.72	1	1.70	3	—	1	2.005	2	2	2.005	2	2.36
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.005	5	1	2.005	5	2.27
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.964	1	1	1.964	1	2.24
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.888	4	1	1.888	4	2.18
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.87	7	1	1.87	7	2.14
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.81	3	1	1.81	3	2.11
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.793	1	1	1.793	1	2.11

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-

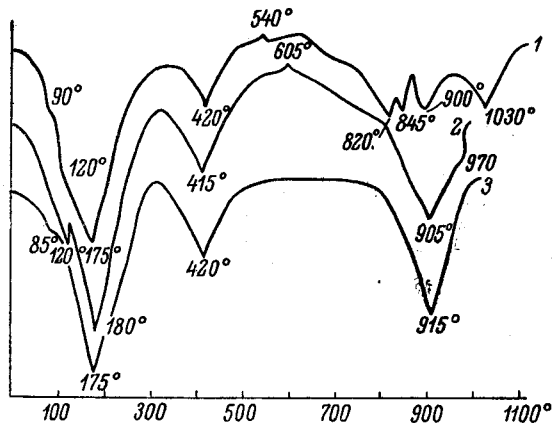


Рис. 2. Кривые нагревания никельгексагидрита (1 — обр. 1; 2 — обр. 2) и искусственного шестиводного тетрагонального сульфата никеля (3).

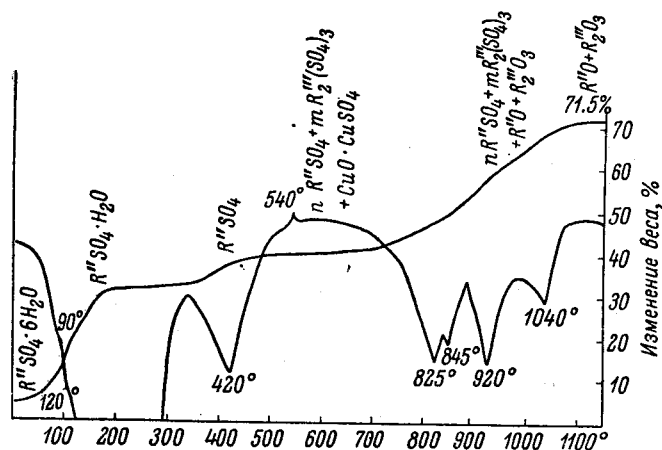


Рис. 3. Кривая нагревания никельгексагидрита (обр. 1) и синхронная ей кривая изменения веса.

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-

