**9**. CV

1976

Вып. 1

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ В СССР

УДК 549.0

### Ц. члены Р. А. ВИНОГРАДОВА, Н. С. РУДАШЕВСКИЙ, И. А. БУДЬКО, Л. И. БОЧЕК, П. КАШПАР и К. ПАДЕРА

### КРУТОВИТ — НОВЫЙ КУБИЧЕСКИЙ ДИАРСЕНИД НИКЕЛЯ <sup>1</sup>

П. Кашпаром и К. Падерой (Каšpar, Paděra, 1970) описан герсдорфит с аномально высоким параметром элементарной ячейки ( $a_0 = 5.79$  Å). Образцы для исследования были взяты ими на складе руды месторождения Потучки (ЧССР). Однако уже после опубликования статьи выяснилось, что эти образцы относились не к месторождению Потучки, а к жиле Гешибер месторождения Яхимов.

Проведенное детальное исследование состава, структуры и свойств необычного герсдорфита показало, что он является кубическим диарсенидом никеля (содержание серы в нем 0.02-0.34 вес.%) со структурой герсдорфита типа  $P2_13$  и имеет формулу  $Ni_{1-x}As_2$  (x=0-0.1). Минералу дано название крутовит (krutovit) в честь Георгия Алексеевича Крутова — профессора кафедры минералогии МГУ, известного исследователя кобальто-никелевых месторождений.

У словия нахождения. Месторождение Яхимов относится к классическому типу U-Ag-Bi-Co-Ni формации (Мгňа, 1963). Рудные жилы месторождения сформировались в результате шести стадий минерализации, важнейшими из которых были урановая, арсенидная, сульфоарсенидная и сульфидная (Мгňа, Pavlů, 1967). Оруденение сосредоточено преимущественно в жилах северо-западного простирания (наиболее крупной среди них является жила Гешибер). Арсениды никеля и кобальта (скуттерудит, никелевый скуттерудит, раммельсбергит, саффлорит, лёллингит и никелин) ассоциируют с герсдорфитом, уранинитом, самородным серебром, висмутом и висмутином. Более поздняя рудная минерализация представлена разнообразными сульфосолями серебра, аргентитом, арсенопиритом, пиритом, марказитом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом и теннантитом. Арсениды сопровождаются кварцем, сульфоарсениды и сульфиды — доломитом и кальцитом.

В нашем распоряжении были два аншлифа с новым минералом (обр. 1 и 2), взятых от рудных штуфов из жилы Гешибер. В них видно, что крутовит ассоциирует с никелевым скуттерудитом и более редкими здесь поздними минералами: пиритом, никельсодержащим лёллингитом, халькопиритом, блеклой рудой и сфалеритом. Крутовит образует изометрической или неправильной формы зерна (рис. 1) размером до 0.1 мм и их агрегаты (скопления до 1—2 мм). Обычно он находится в тесных срастаниях с никелевым скуттерудитом, а иногда — и с блеклой рудой (обр. 2). Реже встречаются изолированные зерна крутовита среди кварца. Содержания никелевого скуттерудита и крутовита в изученных образцах примерно одинаковые. В срастаниях этих двух минералов границы зерен

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 16 декабря 1974 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 6 июня 1975 г.

ровные, без видимых реакционных взаимоотношений. Когда один из минералов преобладает, другой присутствует в его основной массе в виде включений.

Физические свойства. Макроскопически цвет крутовита серовато-белый, несколько светлее, чем цвет окружающего его никелевого скуттерудита, блеск металлический, менее сильный (тусклый), чем у никелевого скуттерудита.

В полированных шлифах в отраженном свете крутовит яркий, белый, с отражением заметно более высоким, чем у никелевого скуттерудита.



Белый цвет минералов в их контакте выглядит иначе: у крутовита появляется розоватый оттенок, никелевый скуттерудит кажется светло-серым с зеленоватым оттенком. Крутовит оптически изотропен, иногда слабо анизотропен (обр. 2). Спайность и зональность зерен не наблюдались. Спектр отражения нового зарсенида никеля в интервале длин волн 440 —

Рис. 1. Срастания крутовита (белое) и никелевого скуттерудита (серое); черное — нерудные минералы. Полир. шлиф, увел. 160.

1100 нм получен в лаборатории физико-минералогических исследований ЦНИГРИ. В табл. 1 и на рис. 2 видно, что крутовит имеет высокие значения коэффициента отражения по всей видимой области спектра (64.0—67.0%), что значительно выше, чем у известных арсенидов и сульфоарсенидов никеля: раммельсбергита, парараммельсбергита, никеле-



Рис. 2. Спектры отражения крутовита (1) — обр. 1, нарараммельсбергита (2), раммельсбергита (3), никелевого скуттерудита (4) и герсдорфита (5).

вого скуттерудита, хлоантита и герсдорфита. Индивидуальна и форма спектра отражения крутовита: характерны пологий минимум в области 480—540 нм и незначительное повышение отражения в фиолетовой и красной частях спектра, что находится в согласии с розоватым оттенком цвета минерала.

Твердость крутовита 5.5 по шкале Mooca; твердость микровдавливания его несколько выше, чем у раммельсбергита, никелевого скуттерудита, хлоантита и герсдорфита, но ниже, чем у парараммельсбергита (табл. 1). Заметно заниженные по сравнению с нашими данными значения твердости, приведенные для «герсдорфита» с аномально высоким  $a_0$  (Kašpar,

	R		R (в °/0) для различных () (в нм)													зка	ecrbo B	им²)				
Минерал		440	460	500	-540	580	620	660	700	740	780	820	860	900	940	980	1020	1060	1100	Нагру (в Г) Колич	Колич замерс	3aMep Hep.
Крутовит обр. 1 * обр. 2 * «Герсдорфит» с большим а <sub>0</sub> (Kašpar, Paděra, 4070)	R R R	66.2 64.0	65.4 64.7 —	64.0 63.8 —	64.7 65.0 —	65.7 65.8	66.7 66.2	66.8 66.3	66.8 66.2 —	66.8 66.2 —	66.8 66.0 —	66.8 66.0	67.1 66.3 —	67.5 66.6 —	68.0 67.2 —	68.8 68.0	70.3 69.7 —	72.1 71.3 —	74.0 73.4 —	100 100 20	5 3 30	633 624 369
Герсдорфит * Никелевый скуттерудит обр. 1 *	R R	48.0 55.0	47.4 54.0	46.7 54.8	46.0 56.3	45.9 57.0	46.2 57.0	47.0 56.3	$49.0 \\ 55.4$	50.4 54.8	$51.3 \\ 54.2$	51.7 53.5	$\begin{array}{c} 51.9\\53.0\end{array}$	51.9 53.0	$\begin{array}{c} 51.8\\ 53.0\end{array}$	51.8 53.4	$52.2 \\ 53.8$	52.7 54.3	$\begin{array}{c} 53.8\\54.8\end{array}$	100 100	5	554 560
ио данным Н. С. Рудашев- ского и соавто- ров 1975	R	53.2	54.2	54.3	55.9	56.1	54.9	53.7	52.6				—		-		-			50	14	526±11.2
Хлоантит (Лебедева, 1963; Вяльсов, 1973)	R	54.8	52.6	52.7	52.5	52.8	52.9	53.1	53.6	53.3		_			—	—	—			50		268-402
Раммельсбергит * Парараммельсбергит * Раммельсбергит (Вино- градова и др., 1974а) Парараммельсбергит (Ви- ноградова и др., 1974а)	$\begin{array}{c} R'_{g} \\ R'_{p} \\ Rm \\ Rm \\ R_{\max} \end{array}$	61.4 56.4 57.3 53.5 60.0	60.4 55.6 58.7 54.0 59.4	59.4 55.2 60.7 55.7 61.6	59.8 55.4 61.6 54.6 61.7	$\begin{array}{c} 60.0 \\ 55.0 \\ 62.4 \\ 54.6 \\ 61.3 \end{array}$	60.0 54.7 63.0 54.9 60.6	59.8 54.4 63.4 54.9 61.4	59.5 53.8 63.4 55.0 61.2	$58.8 \\ 52.8 \\ 64.0 \\ 54.4 \\ 61.0$	$58.0 \\ 51.8 \\ 64.2$	57.2 51.6 64.2	$56.6 \\ 51.6 \\ 64.2$	$56.4 \\ 51.4 \\ 64.2$	$56.0 \\ 50.8 \\ 64.2$	55.8 50.6 64.3	$56.0 \\ 50.5 \\ 64.5$	56.4 51.6 64.5	57.5 52.8 64.5	100 100	5 10	580 728
																	*		j			

Отражение R и твердость Н крутовита, герсдорфита, никелевого скуттерудита, хлоантита, раммельсбергита и парараммельсбергита

Примечание. Для минералов, отмеченных звездочкой, измерения R выполнены на ФМЭ-1, усовершенствованном в ЦНИГРИ; эталон — кремний, объектив 21×, ×0.40, размер вонда 0.02 мм. Твердость измерена в ЦНИГРИ на ПМТ-3 Л. Н. Шишаковой. Химический состав (в вес.%) герсдорфита (Пышма, Урал), парараммельсбергита, раммельсбергита (Бу-Аззер, Марокко) и никелевого скуттерудита обр. 1: Ni 30.85, 23.8, 26.0 и 19.9; Со 1.87, 0.5, 3.9 и 0.34; Fe 1.76, не обн., 0.3 и 0.71; Аз 45.15, 72.2, 66.4 и 77.8; S 19.80, 0.4, 3.1 и 0.06; Sb 0.15, не обн., не обн., не обн., че обн., че

Paděra, 1970), видимо, обусловлены слишком малой нагрузкой на индентор микротвердометра, использованной при измерениях.

При травлении HNO<sub>Зконч.</sub> (1:1) на новом арсениде никеля образуется темное коричнево-серое пятно с иризирующими границами; KOH, HCl, FeCl<sub>3</sub> и HgCl<sub>2</sub> не действуют.

Химический состав минералов изучен на микрозонде MS-46 фирмы «Камека». Проведены полные качественный (рис. 3 и 4) и количественный (табл. 2, 3; рис. 5) анализы крутовита. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кв, ток образца 20 на, диаметр зонда 1—2 мкм, эталоны — чистые металлы (Ni, Co, Fe, Cu и As), а также арсенопирит (на As) и пирит (на S) с известным химическим составом.

Сканированием по спектрам установлено, что главными элементами в крутовите являются никель и мышьяк, в качестве примесей установлены медь, кобальт, железо и сера, другие элементы с чувствительностью анализа не обнаружены. Мышьяк, никель и элементы-примеси в минерале распределены относительно равномерно. Новый арсенид никеля по сравнению с окружающим его никелевым скуттерудитом обогащен никелем и медью, содержит меньше мышьяка и железа, примеси серы и кобальта в обоих минералах малы и приблизительно одинаковы (рис. 3 и 4).

Результаты количественного анализа пересчитывались на концентрации методом «гипотетического состава» (Сидоров и др., 1970) введением поправок на атомный номер (Duncumb, Shields, 1966), поглощение (Colby, 1965, 1966) и флуоресценцию (Wittry, 1962); массовые коэффициенты поглощения взяты по К. Хейнриху (Heinrich, 1966).

Изучен химический состав крутовита двух образцов, в каждом образце в нескольких изолированных зернах минерала (пять отсчетов по 10 сек. на каждый элемент, анализ по трем каналам одновременно: As, Ni и S, затем — Co, Cu и Fe). Всего выполнено 63 полных анализа нового минерала.

Для сравнения химического состава крутовита двух образцов, а также для определения степени однородности его состава и оценки воспроизводимости результатов анализа проведено пять независимых серий анализов в случайных зернах минерала (табл. 2). Причем в 3-й серии обр. 1 и 2 устанавливались в камере образцов одновременно для стандартизации условий анализа. Средние составы крутовита, по данным различных серий анализов обр. 1 и 2, сравнивались затем по критерию Неймана—Пирсона (табл. 3). Для контроля правильности определения стехиометрии нового минерала параллельно с изучением его химического состава определялся состав ассоциирующего с ним никелевого скуттерудита (1-я, 3-я, 4-я и 5-я серии анализов), а также раммельсбергита из Ховуаксинского месторождения (образец с раммельсбергитом устанавливался в камере одновременно с обр. 2—5-я серия анализов).

Статистическая обработка результатов анализов, приведенных в табл. 2, показывает, что химический состав крутовита обр. 1 и 2 довольно однороден. Коэффициенты вариации концентраций мышьяка и никеля, составляющих в сумме по весу более 98%, невелики и лишь для никеля иногда несколько превышают случайную ошибку анализа (2 отн. %). Колебания содержаний элементов-примесей также невелики: для минерала обоих образцов эти элементы в сумме составляют примерно 1.5 вес. %. V для них не превышает 50% (табл. 3).

Сравнение различных серий анализов по критерию Неймана—Пирсона показывает, что для минерала каждого образца в отдельности средние концентрации элементов по результатам трех серий анализов (для обр. 1—1-я, 2-я и 3-я серии; для обр. 2—3-я, 4-я и 5-я серии) значимо не отличаются друг от друга при доверительной вероятности  $\alpha=0.95-0.99$ . Этот факт еще раз свидетельствует об относительной однородности минералов в пределах каждого образца и подтверждает хорошую воспроизводимость результатов анализа его химического состава.

# Химический состав (в вес %) крутовита

-																							
्रम	ана-									$Me_{1-x} As_2$ Me $As_{2+x}$								+x					
Образе	Серия лизов	Анали	Ni	Co	Fe	Cu	As	so l	Сумма	Ni	Co	Fe	Сu	As	S	ΣМе	Ni	Co	Ъе	Сu	As	s	As+S
1	1-я	1 2 3 4 5 6 7 8 9	24.5 24.5 25.1 24.5 24.9 25.2 24.8 24.7 24.7	0.13 0.12 0.13 0.21 0.15 0.22 0.16 0.15 0.20	0.19 0.19 0.22 0.20 0.41 0.20 0.41 0.20 0.17 0.19	1.06 0.95 1.06 0.87 0.79 0.60 0.77 0.91 0.91	73.7 73.8 73.3 73.9 72.8 72.3 72.6 73.8 73.5	$\begin{array}{c} 0.06\\ 0.05\\ 0.05\\ 0.06\\ 0.06\\ 0.02\\ 0.07\\ 0.05\\ 0.04\\ \end{array}$	99.64 99.61 99.76 99.76 98.90 98.75 98.60 99.78 99.54	$\begin{array}{c} 0.847\\ 0.845\\ 0.873\\ 0.845\\ 0.871\\ 0.884\\ 0.870\\ 0.853\\ 0.856\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.007\\ 0.005\\ 0.007\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.007\\ 0.005\\ 0.007\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.007\\ 0.007\\ 0.004\\ 0.008\\ 0.007\\ 0.015\\ 0.007\\ 0.006\\ 0.007\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.034\\ 0.030\\ 0.034\\ 0.028\\ 0.025\\ 0.019\\ 0.025\\ 0.029\\ 0.029\\ 0.029\end{array}$	1.996 1.996 1.997 1.996 1.996 1.987 1.995 1.997 1.997	0.004 0.003 0.004 0.004 0.004 0.013 0.005 0.003 0.003	0.892 0.889 0.915 0.888 0.908 0.925 0.907 0.893 0.899	$\begin{array}{c} 0.949\\ 0.953\\ 0.953\\ 0.952\\ 0.958\\ 0.955\\ 0.958\\ 0.955\\ 0.955\\ 0.952\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.005\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.008\\ 0.006\\ 0.008\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.008\\ 0.008\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.008\\ 0.008\\ 0.005\\ 0.009\\ 0.008\\ 0.016\\ 0.008\\ 0.007\\ 0.008\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.038\\ 0.034\\ 0.037\\ 0.031\\ 0.028\\ 0.021\\ 0.028\\ 0.032\\ 0.032\\ 0.032\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.238\\ 2.251\\ 2.181\\ 2.250\\ 2.195\\ 2.146\\ 2.198\\ 2.236\\ 2.221\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.004\\ 0.003\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.014\\ 0.005\\ 0.003\\ 0.003\\ 0.003\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.242\\ 2.255\\ 2.184\\ 2.254\\ 2.199\\ 2.160\\ 2.203\\ 2.239\\ 2.224\end{array}$
	2-я	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 25.2\\ 25.3\\ 25.8\\ 24.2\\ 24.4\\ 23.5\\ 24.5\\ 24.5\\ 24.8\\ 24.8\\ 24.8\\ 24.9\\ 24.9\\ 24.9\\ 24.1\\ 24.4\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.43\\ 0.34\\ 0.44\\ 0.29\\ 0.13\\ 0.15\\ 0.16\\ 0.43\\ 0.34\\ 0.44\\ 0.29\\ 0.13\\ 0.15\\ \end{array}$	0.13 0.40 0.18 0.10 0.14 0.11 0.10 0.13 0.10 0.13 0.10 0.18 0.10 0.14 0.14	$\begin{array}{c} 0.60\\ 0.66\\ 0.71\\ 0.68\\ 1.13\\ 0.89\\ 0.97\\ 0.60\\ 0.66\\ 0.71\\ 0.68\\ 1.13\\ 0.89\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 73.7\\ 73.7\\ 72.0\\ 73.5\\ 73.9\\ 73.4\\ 73.8\\ 73.0\\ 73.2\\ 72.9\\ 74.4\\ 73.3\\ 73.3\\ 73.3\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.06\\ 0.12\\ 0.03\\ 0.03\\ 0.08\\ 0.13\\ 0.08\\ 0.06\\ 0.09\\ 0.18\\ 0.08\\ 0.08\\ 0.08\\ 0.07\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 100.12\\ 100.22\\ 99.16\\ 98.80\\ 99.78\\ 99.78\\ 99.61\\ 99.02\\ 99.19\\ 99.31\\ 100.45\\ 98.88\\ 98.92 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.871\\ 0.873\\ 0.914\\ 0.840\\ 0.841\\ 0.844\\ 0.845\\ 0.866\\ 0.862\\ 0.882\\ 0.852\\ 0.834\\ 0.834\\ 0.847\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.015\\ 0.012\\ 0.015\\ 0.040\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.015\\ 0.012\\ 0.016\\ 0.016\\ 0.014\\ 0.004\\ 0.005\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.004\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.019\\ 0.021\\ 0.023\\ 0.022\\ 0.035\\ 0.028\\ 0.031\\ 0.019\\ 0.022\\ 0.024\\ 0.024\\ 0.024\\ 0.036\\ 0.028 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1.996\\ 1.993\\ 1.998\\ 1.998\\ 1.995\\ 1.995\\ 1.995\\ 1.995\\ 1.995\\ 1.988\\ 1.995\\ 1.995\\ 1.995\\ 1.995\\ 1.996\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.007\\ 0.002\\ 0.002\\ 0.005\\ 0.009\\ 0.005\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.012\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.004 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.909\\ 0.910\\ 0.958\\ 0.876\\ 0.885\\ 0.851\\ 0.885\\ 0.904\\ 0.904\\ 0.945\\ 0.887\\ 0.887\\ 0.879\\ 0.884\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.958\\ 0.960\\ 0.953\\ 0.960\\ 0.949\\ 0.956\\ 0.955\\ 0.957\\ 0.959\\ 0.959\\ 0.951\\ 0.961\\ 0.948\\ 0.957\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.016\\ 0.013\\ 0.016\\ 0.011\\ 0.005\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.017\\ 0.013\\ 0.017\\ 0.013\\ 0.017\\ 0.013\\ 0.005\\ 0.006\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.005\\ 0.004\\ 0.007\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.005\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.004\\ 0.007\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.005\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.021\\ 0.023\\ 0.024\\ 0.025\\ 0.040\\ 0.033\\ 0.035\\ 0.021\\ 0.024\\ 0.025\\ 0.024\\ 0.025\\ 0.024\\ 0.041\\ 0.032\\ \end{array}$	2.195 2.192 2.084 2.283 2.252 2.340 2.254 2.207 2.219 2.102 2.249 2.260 2.254	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.008\\ 0.002\\ 0.002\\ 0.006\\ 0.010\\ 0.006\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.013\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.005\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.199\\ 2.200\\ 2.086\\ 2.285\\ 2.258\\ 2.350\\ 2.260\\ 2.211\\ 2.225\\ 2.115\\ 2.255\\ 2.266\\ 2.259\end{array}$
	3-я	23 24 25 26 27 28 29 30 31	25.1 24.8 26.5 25.1 26.0 24.9 25.2 26.7 25.3	0.16 0.21 0.12 0.15 0.23 0.16 0.21 0.12 0.12 0.15	0.13 0.09 0.12 0.11 0.14 0.13 0.09 0.12 0.11	0.83 0.79 0.88 0.96 0.78 0.83 0.79 0.88 0.96	73.3 72.9 72.7 74.0 72.8 75.1 73.3 72.6 74.1	0.05 0.08 0.14 0.05 0.10 0.12 0.07 0.13 0.08	99.57 98.87 100.46 100.37 100.05 101.24 99.66 100.55 100.70	$\begin{array}{c} 0.873\\ 0.866\\ 0.929\\ 0.864\\ 0.909\\ 0.843\\ 0.876\\ 0.934\\ 0.868\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.005\\ 0.007\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.007\\ 0.005\\ 0.007\\ 0.004\\ 0.005\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.004\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.026\\ 0.025\\ 0.028\\ 0.031\\ 0.026\\ 0.025\\ 0.026\\ 0.028\\ 0.031\\ \end{array}$	1.997 1.995 1.997 1.997 1.993 1.993 1.993 1.995 1.991 1.995	$\begin{array}{c} 0.003\\ 0.005\\ 0.003\\ 0.003\\ 0.007\\ 0.007\\ 0.005\\ 0.009\\ 0.005\\ \end{array}$	0.908 0.902 0.965 0.904 0.946 0.877 0.913 0.971 0.908	$\begin{array}{c} 0.960\\ 0.960\\ 0.962\\ 0.956\\ 0.960\\ 0.959\\ 0.961\\ 0.962\\ 0.956\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.006\\ 0.008\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.008\\ 0.006\\ 0.008\\ 0.004\\ 0.006\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.005\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.005\\ 0.004\\ 0.005\\ 0.004\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.029\\ 0.028\\ 0.029\\ 0.034\\ 0.027\\ 0.029\\ 0.028\\ 0.029\\ 0.034\\ \end{array}$	2.196 2.212 2.068 2.209 2.106 2.267 2.190 2.050 2.196	$\begin{array}{c} 0.003\\ 0.006\\ 0.003\\ 0.003\\ 0.007\\ 0.008\\ 0.005\\ 0.009\\ 0.006\\ \end{array}$	2.199 2.218 2.071 2.212 2.113 2.275 2.195 2.059 2.202

# Таблица 2

T	на-									$Me_{1-x} As_2$							Me As <sub>2+<math>x</math></sub>							
Образеі	Серия г лизов	Анализ	Ni	g	Fe	Cu	As	s	Сумма	in	ç	Fe	Cu	As	s	ΣMe	Ni	Co	Fe	Cu	As	SN.	As+S	
2		32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42	26.1 26.9 26.8 27.4 26.7 27.5 27.1 27.2 28.3 27.2 28.3	$\begin{array}{c} 0.23 \\ 0.18 \\ 0.28 \\ 0.31 \\ 0.24 \\ 0.18 \\ 0.28 \\ 0.31 \\ 0.31 \\ 0.31 \\ 0.24 \end{array}$	0.14 0.16 0.15 0.20 0.17 0.12 0.16 0.15 0.20 0.17 0.12	$\begin{array}{c} 0.78 \\ 0.89 \\ 0.89 \\ 0.87 \\ 0.81 \\ 0.77 \\ 0.89 \\ 0.88 \\ 0.87 \\ 0.81 \\ 0.77 \end{array}$	73.1 72.4 72.7 72.2 72.8 71.1 72.6 71.7 71.5 72.1 71.4	$\begin{array}{c} 0.06\\ 0.16\\ 0.14\\ 0.17\\ 0.17\\ 0.13\\ 0.22\\ 0.13\\ 0.15\\ 0.06\\ 0.15\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 100.41\\ 100.69\\ 100.95\\ 101.15\\ 100.96\\ 99.86\\ 101.15\\ 100.34\\ 101.33\\ 100.65\\ 101.18\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.910\\ 0.944\\ 0.936\\ 0.963\\ 0.931\\ 0.983\\ 0.946\\ 0.962\\ 1.005\\ 0.961\\ 1.014 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.007\\ 0.006\\ 0.010\\ 0.011\\ 0.011\\ 0.009\\ 0.006\\ 0.010\\ 0.011\\ 0.011\\ 0.008\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.005\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.007\\ 0.006\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.007\\ 0.006\\ 0.004\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.026\\ 0.029\\ 0.029\\ 0.028\\ 0.026\\ 0.026\\ 0.029\\ 0.028\\ 0.028\\ 0.028\\ 0.026\\ 0.025\end{array}$	$\begin{array}{c} 1.996 \\ 1.990 \\ 1.991 \\ 1.988 \\ 1.989 \\ 1.992 \\ 1.986 \\ 1.992 \\ 1.991 \\ 1.996 \\ 1.991 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.010\\ 0.09\\ 0.012\\ 0.011\\ 0.008\\ 0.014\\ 0.008\\ 0.009\\ 0.004\\ 0.009\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.948\\ 0.985\\ 0.981\\ 1.009\\ 0.974\\ 1.022\\ 0.985\\ 1.006\\ 1.051\\ 1.004\\ 1.051 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.960 \\ 0.959 \\ 0.955 \\ 0.954 \\ 0.956 \\ 0.962 \\ 0.959 \\ 0.956 \\ 0.955 \\ 0.957 \\ 0.964 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.008\\ 0.006\\ 0.010\\ 0.011\\ 0.011\\ 0.009\\ 0.006\\ 0.010\\ 0.011\\ 0.011\\ 0.008 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.005\\ 0.006\\ 0.007\\ 0.006\\ 0.004\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.007\\ 0.006\\ 0.004\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.027\\ 0.029\\ 0.029\\ 0.028\\ 0.027\\ 0.025\\ 0.029\\ 0.028\\ 0.027\\ 0.026\\ 0.024\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.106\\ 2.021\\ 2.031\\ 1.970\\ 2.042\\ 1.950\\ 2.013\\ 1.975\\ 1.892\\ 1.987\\ 1.892\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.004\\ 0.010\\ 0.009\\ 0.012\\ 0.011\\ 0.008\\ 0.014\\ 0.008\\ 0.009\\ 0.004\\ 0.009\end{array}$	$\begin{array}{c} 2.110\\ 2.031\\ 2.040\\ 1.982\\ 2.053\\ 1.958\\ 2.027\\ 1.983\\ 1.901\\ 1.991\\ 1.901 \end{array}$	
	4-я	43 44 45 46 47 48	26.3 26.8 27.3 26.9 26.2 26.4	$\begin{array}{c} 0.28 \\ 0.34 \\ 0.25 \\ 0.26 \\ 0.31 \\ 0.34 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.17 \\ 0.17 \\ 0.20 \\ 0.15 \\ 0.17 \\ 0.20 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.87 \\ 0.75 \\ 0.84 \\ 0.95 \\ 0.97 \\ 0.97 \end{array}$	72.5 71.9 70.3 71.4 71.9 71.8	$\begin{array}{c} 0.16 \\ 0.20 \\ 0.15 \\ 0.13 \\ 0.12 \\ 0.34 \end{array}$	100.28 100.16 99.04 99.79 99.67 100.05	$\begin{array}{c} 0.921 \\ 0.945 \\ 0.986 \\ 0.957 \\ 0.926 \\ 0.928 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.001 \\ 0.012 \\ 0.009 \\ 0.009 \\ 0.011 \\ 0.012 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.006 \\ 0.006 \\ 0.007 \\ 0.006 \\ 0.007 \\ 0.008 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.028 \\ 0.025 \\ 0.028 \\ 0.031 \\ 0.031 \\ 0.031 \end{array}$	1.989 1.987 1.990 1.992 1.992 1.978	$\begin{array}{c} 0.011 \\ 0.013 \\ 0.010 \\ 0.008 \\ 0.008 \\ 0.022 \end{array}$	0.956 0.988 1.030 1.003 0.975 0.979	$\begin{array}{c} 0.955 \\ 0.957 \\ 0.957 \\ 0.954 \\ 0.950 \\ 0.948 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.010 \\ 0.012 \\ 0.009 \\ 0.009 \\ 0.011 \\ 0.012 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.006 \\ 0.006 \\ 0.007 \\ 0.006 \\ 0.007 \\ 0.008 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.029 \\ 0.025 \\ 0.027 \\ 0.031 \\ 0.032 \\ 0.032 \end{array}$	$\begin{array}{c} 2.062 \\ 2.012 \\ 1.931 \\ 1.985 \\ 2.043 \\ 2.021 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.011 \\ 0.013 \\ 0.010 \\ 0.008 \\ 0.008 \\ 0.022 \end{array}$	2.073 2.025 1.941 1.993 2.051 2.043	
	5-я	$\begin{array}{c} 49\\ 50\\ 51\\ 52\\ 53\\ 54\\ 55\\ 56\\ 57\\ 58\\ 60\\ 61\\ 62\\ 63\end{array}$	$\begin{array}{c} 27.7\\ 27.1\\ 26.1\\ 25.8\\ 26.4\\ 26.6\\ 26.0\\ 25.5\\ 26.4\\ 25.9\\ 26.5\\ 26.0\\ 26.7\\ 26.4\\ 26.4\\ 26.4\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.43\\ 0.29\\ 0.26\\ 0.28\\ 0.31\\ 0.28\\ 0.43\\ 0.29\\ 0.43\\ 0.29\\ 0.26\\ 0.28\\ 0.31\\ 0.31\\ 0.28\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.16\\ 0.16\\ 0.38\\ 0.30\\ 0.50\\ 0.16\\ 0.16\\ 0.16\\ 0.16\\ 0.38\\ 0.30\\ 0.30\\ 0.50\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.79\\ 0.77\\ 0.84\\ 0.89\\ 0.87\\ 0.79\\ 0.77\\ 0.79\\ 0.77\\ 0.84\\ 0.84\\ 0.87\\ 0.89\\ 0.87\\ \end{array}$	71.6 71.5 72.1 71.9 72.8 72.0 72.5 71.8 71.7 72.5 72.1 72.0 71.5 71.5 72.3	$\begin{array}{c} 0.11\\ 0.15\\ 0.15\\ 0.12\\ 0.13\\ 0.25\\ 0.13\\ 0.25\\ 0.18\\ 0.17\\ 0.16\\ 0.11\\ 0.11\\ 0.11\\ 0.14\\ \end{array}$	100.79 99.97 99.61 99.32 100.83 100.40 100.01 98.77 99.66 99.79 100.02 99.61 99.79 99.51 100.49	0.984 0.962 0.919 0.912 0.921 0.938 0.911 0.898 0.934 0.908 0.934 0.908 0.939 0.949 0.939 0.927				$\begin{array}{c} 1.993\\ 1.990\\ 1.990\\ 1.992\\ 1.991\\ 1.990\\ 1.991\\ 1.984\\ 1.988\\ 1.989\\ 1.989\\ 1.993\\ 1.993\\ 1.993\\ 1.993\\ 1.991\\ \end{array}$	$\left \begin{array}{c} 0.007\\ 0.010\\ 0.040\\ 0.008\\ 0.009\\ 0.010\\ 0.009\\ 0.016\\ 0.012\\ 0.011\\ 0.011\\ 0.007\\ 0.007\\ 0.007\\ 0.009\\ \end{array}\right.$	$\left \begin{array}{c} 1.030\\ 1.009\\ 0.962\\ 0.963\\ 0.972\\ 0.995\\ 0.939\\ 0.939\\ 0.939\\ 0.941\\ 0.945\\ 0.975\\ 0.971\\ 1.000\\ 0.989\\ 0.985\end{array}\right $	$\begin{array}{c} 0.954\\ 0.959\\ 0.956\\ 0.947\\ 0.948\\ 0.943\\ 0.951\\ 0.956\\ 0.952\\ 0.957\\ 0.947\\ 0.949\\ 0.948\\ 0.942\\ \end{array}$		$\left \begin{array}{c} 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.015\\ 0.011\\ 0.019\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.006\\ 0.0015\\ 0.011\\ 0.011\\ 0.019\\ \end{array}\right.$		$\left \begin{array}{c} 1.933\\ 1.982\\ 2.070\\ 2.068\\ 2.049\\ 2.000\\ 2.079\\ 2.111\\ 2.027\\ 2.099\\ 2.040\\ 2.055\\ 1.992\\ 2.042\\ 2.012\\ 2.023\end{array}\right $	$\left \begin{array}{c} 0.007\\ 0.010\\ 0.040\\ 0.008\\ 0.009\\ 0.040\\ 0.009\\ 0.017\\ 0.042\\ 0.011\\ 0.011\\ 0.001\\ 0.007\\ 0.007\\ 0.007\\ 0.009\\ \end{array}\right.$	$\begin{array}{c} 1.940\\ 1.992\\ 2.080\\ 2.076\\ 2.058\\ 2.010\\ 2.088\\ 2.039\\ 2.110\\ 2.051\\ 2.051\\ 2.062\\ 1.999\\ 2.091\\ 2.032\end{array}$	

# Таблица 2 (продолжение)

#### 77

### Таблица 3 Результаты статистической обработки анализов химического состава крутовита (по табл. 2)

Элементы	Статисти- ческие	Обр.	1 по дан серий	ным разл анализов	ичных	Обр. 2 по данным различных серий анализов						
	ры	(n = 9)	2-я (n = 13)	3-я (n = 10)	(n = 32)	$(n = 10)^{3-8}$	$4-\pi$ (n = 6)	5-я (n = 15)	3—5-я (n == 31)			
Ni	$egin{array}{c} ar{x} & & \ arepsilon & \ S_x & \ V & \ V & \ \end{array}$	$24.77 \\ 0.20 \\ 0.26 \\ 1.1$	<b>24</b> .68 0,36 0.59 <b>2</b> .4	$25.57 \\ 0.50 \\ 0.69 \\ 2.7$	24.98 0.24 0.67 2.7	$27.36 \\ 0.43 \\ 0.60 \\ 2.2$	$26.65 \\ 0.44 \\ 0.42 \\ 1.6$	26.37 0.30 0.54 2.0	$26.74 \\ 0.25 \\ 0.69 \\ 2.6$			
Co	$egin{array}{c} egin{array}{c} & & & \ & \epsilon & \ & S_{x} & \ & V & \ & V & \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.16 \\ 0.03 \\ 0.04 \\ 25.0 \end{array}$	0.29 0.08 0.13 45.0	$\begin{array}{c} 0.17 \\ 0.08 \\ 0.04 \\ 23.5 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.22 \\ 0.04 \\ 0.10 \\ 45.5 \end{array}$	0.26 0.04 0.05 19.2	$\begin{array}{c} 0.30 \\ 0.04 \\ 0.04 \\ 13.3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.32 \\ 0.03 \\ 0.06 \\ 18.8 \end{array}$	0,30 0,02 0,06 20,0			
Fe	$egin{array}{c} egin{array}{c} x & & \ arepsilon & \ arepsilo$	$\begin{array}{c} 0.21 \\ 0.06 \\ 0.08 \\ 38.1 \end{array}$	0.12 0.02 0.03 25.0	0.12 0.01 0.02 16.7	$\begin{array}{c} 0.15 \\ 0.02 \\ 0.06 \\ 40.0 \end{array}$	0.16 0.02 0.03 18.8	$\begin{array}{c} 0.18 \\ 0.02 \\ 0.02 \\ 11.1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.26 \\ 0.07 \\ 0.13 \\ 50.0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.21 \\ 0.04 \\ 0.10 \\ 47.6 \end{array}$			
Cu	$\hat{x} \in S_x V$	0.88 0.12 0.15 17.0	0.79 0.12 0.19 24.1	0.85 0.05 0.07 8.2	0.86 0.06 0.18 20.9	$\begin{array}{c} 0.84 \\ 0.04 \\ 0.05 \\ 6.0 \end{array}$	0.89 0.09 0.09 10.1	$\begin{array}{c} 0.83 \\ 0.02 \\ 0.04 \\ 4.8 \end{array}$	0.85 0.0 <b>2</b> 0.06 7.1			
As	$egin{array}{c} ar{x} & & \ arepsilon & \ S_x & \ V & \ \end{array} \\ V \end{array}$	$73.30 \\ 0.45 \\ 0.59 \\ 0.8$	73,39 0.35 0.58 0.8	73.39 0.57 0.79 1.1	73.37 0.23 0.63 0.8	72.05 0.42 0.59 0.8	$71.63 \\ 0.78 \\ 0.74 \\ 1.0$	71.99 0.23 0.41 0.6	71.94 0.20 0.55 0.8			
S	$egin{array}{c} ar{x} & & & \\ egin{array}{c} ellow & & & \\ S_x & & & \\ V & & & & \\ & & & & & \\ \end{array}$	$0.05 \\ 0.01 \\ 0.01 \\ 20.0$	$\begin{array}{c} 0.08 \\ 0.02 \\ 0.04 \\ 50.0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.09 \\ 0.02 \\ 0.03 \\ 33.3 \end{array}$	0.07 0.01 0.03 50.0	0.15 0.03 0.04 26.7	$\begin{array}{c} 0.18 \\ 0.08 \\ 0.08 \\ 44.4 \end{array}$	$0.14 \\ 0.02 \\ 0.04 \\ 28.5$	0.15 0.02 0.05 33.3			
Сумма $\ddot{x}$ .	· · · · ·	99.37	99.36	100.19	99.62	100,83	99.83	99.90	100.19			
$\frac{\Sigma Me}{(As+S)}$ $\frac{(As+S)}{\Sigma Me}$	x̄* ε* S* V x̄* ε*	$\begin{array}{c} 0.451 \\ 0.005 \\ 0.007 \\ 1.5 \\ 2.217 \\ 0.025 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.449\\ 0.009\\ 0.015\\ 3.0\\ 2.235\\ 0.038 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.462 \\ 0.011 \\ 0.016 \\ 3.5 \\ 2.165 \\ 0.052 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.454 \\ 0.005 \\ 0.014 \\ 3.0 \\ 2.208 \\ 0.023 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.503 \\ 0.010 \\ 0.014 \\ 3.0 \\ 1.986 \\ 0.039 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.495 \\ 0.014 \\ 0.013 \\ 2.5 \\ 2.021 \\ 0.050 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.490 \\ 0.007 \\ 0.012 \\ 2.5 \\ 2.046 \\ 0.027 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.495\\ 0.005\\ 0.014\\ 3.0\\ 2.022\\ 0.020\end{array}$			
	V	0.033 1.5	0.062 3.0	0.072 3.5	$\begin{array}{c} 0.065\\ 3.0\end{array}$	0.054 3.0	0.048 2.5	$0.049 \\ 2.5$	0.055 3.0			

Пър и мечание.  $\bar{x}$  — среднее арифметическое (в вес.%),  $\varepsilon$  — доверительный интервал (в вес.%) среднего арифметического для 5%-го уровня значимости,  $S_x$  — среднее квадратичное отклонение (в вес.%), V — коэффициент вариации (в вес.%), n — число анализов;  $\bar{x}^*$ ,  $\varepsilon^*$  и  $S_x^*$  атомные отношения элементов,  $\Sigma Me$  — сумма металлов (Ni+Co+Fe+Cu). Статистическая обработка результатов количественного микрозондового анализа выполнена на ЭВМ M-222, автор программы С. И. Гусев (институт «Гипроникель»).

В то же время различия средних содержаний мышьяка и никеля в крутовите обр. 1 и 2 значимы при сравнении любых двух серий анализов, в том числе и для 3-й серии, когда оба образца исследовались одновременно. Эти различия значительно превышают случайную ошибку анализа. Атомные отношения (As+S)/(Ni+Co+Fe+Cu) для крутовита обр. 1 находятся в пределах 2.059-2.350, среднее 2.208, а для обр. 2 - 1.901-2.128, среднее 2.022 (табл. 2 и 3). Гистограммы этой величины для обр. 1 (рис. 5, *a*) и обр. 2 (рис. 5, *б*) перекрываются лишь двумя крайними разрядами (рис. 5, *в*) и имеют отчетливую левую асимметрию.

Различия химического состава нового арсенида никеля свидетельствуют о существовании в природе некоторой области гомогенности со-

<sup>5</sup> Записки ВМО, вып. 1, 1976 г.

ставов с переменным содержанием мышьяка и суммы металлов (Σ Ме). В пользу этого предположения косвенно свидетельствует асимметричный характер гистограммы на рис. 5 — при чисто случайном разбросе вели-



Рис. 3. Картины сканирования срастаний крутовита (1) и никелевого скуттерудита (2) в поглощенных электронах, позитив (а) и характеристических рентгеновых лучах  $\operatorname{As}_{K_{\alpha}}(\delta)$ ,  $\operatorname{Ni}_{K_{\alpha}}(\delta)$ ,  $\operatorname{Co}_{K_{\alpha}}(\varepsilon)$ ,  $\operatorname{Fe}_{K_{\alpha}}(\delta)$  и  $\operatorname{Cu}_{K_{\alpha}}(e)$ . Участок сканирования 100×100 мкм.

*I-I — линия записи* концентрационных кривых.

чина  $(As+S)/\Sigma$  Ме скорее имела бы гауссово распределение, а также значимый для 5%-го уровня отрицательный коэффициент корреляции мышьяка и никеля для анализов крутовита обр. 1 (r=-0.398) и обр. 2 (r=-0.400).

Следовательно, с учетом случайной ошибки анализа для нового арсенида никеля отношение  $(As+S)/\Sigma$  Ме меняется от 2.02 до 2.21, а Σ Me/(As+S) — от 0.45 до 0.50. Однако существование непрерывного ряда составов крутовита в указанном интервале стехиометрических отношений может быть однозначно доказано лишь при исследовании

дополнительных образцов этого минерала. Правильность определения стехиометрии нового минерала (отсутствие систематической ошибки, значительно превышающей случайную ошибку) подтверждается также результатами одновременного исследования хими-

ческого состава никелевого скуттерудита и раммельсбергита. С учетом случайной ошибки анализа (2 отн. %) химические составы никелевого скуттерудита и раммельсбергита рассчитываются на формулы, типичные для этих минералов.

Вып. 1

Рентгенометрическое изучение нового арсенида никеля проведено методом порошка из микроколичеств вещества, взятых в мономинеральных участках аншлифа по методу резинового шарика. Для двух образцов минерала было снято по две порошкограммы, которые обнаружили хорошую воспроизводимость для каждого образца. Рентгено-

I. umn./cen. 1500 1000 As<sub>Ka</sub> 500 П 17 SKa Л 1000 Ni<sub>Ka</sub> 500 50 Co<sub>Ke</sub> 100 50 Л 50 б 15 L. MAM

граммы крутовита обр. 1 и 2 по набору отражений и их интенсивностям идентичны друг другу, дебаеграмме «герсдорфита» с аномально высоким  $a_0$  (Kašpar, Paděra, 1970) и хорошо сопоставляются с рентгенограммой герсдорфита (табл. 4). В то же время различия полученных дебаеграмм и рептгенометрических данных для раммельсбергита, парараммельсбергита (Михеев, 1957), никелевого скуттерудита (Рудашевский и др., 1975) и хлоантита (Бадалов, Приходько, 1956) очевидны. Все интенсивные линии на дебаеграммах нового минерала индицируются в предположении кубической сингонии с параметром элементарной ячейки, относительно близким к герсдорфитовому. Лишь несколько слабых отражений (I=0.5-1) не индицируется. Они либо обусловлены наличием в исследованных пробах малых примесей других минералов (линия 1.860-1.867 может соответствовать никелевому скуттерудиту, остальные неиндицируемые отражения — блеклой руде), либо могут быть сверхструктурными, отражающими возможное искажение решетки типа герсдорфита при полном замещении серы на мышьяк. Проверка этих предположений требует достаточного количества мономинерального материала крутовита.

67

Рис. 4. Концентрационные кривые минералообразующих элемен-тов по участку I-I сканирования крутовита (а) и никелевого скуттерудита (б).

#### Таблица 4

Ч. 105

	КІ	рутов	ИТ		- «Герсдорфит»,							
$a_0 = 5.7$	5p. 1, 94 <u>±</u> 0.002 Å	. a <sub>0</sub>	$= 5.786 \pm 0.0$	)02	$a_0 = 5.$	792 <u>+0.004</u> (F Paděra, 1970	Cašpar, )	$a_0 = 5.719$ (Maxeeb, 1957)				
I	d/n	I	d n	hkl	I	d/n	hkl	I	dın	hki		
1 1 6 1 10 1 8 5 0.5 8 3 5	4.12 3.036 2.897 2.722 2.593 2.491 2.365 2.051 1.860 1.746 1.673 1.608	3       1       1       8       6	4.10 3.683 3.030 2.588 2.588 2.363 2.042 1.867 1.744 1.670 1.604	011 200 210 211 211 220 	$     \begin{array}{c}       1 \\       2 \\       6 \\       5 \\       10 \\       10 \\       5 \\       3 \\       9 \\       - 5 \\       5 \\       5   \end{array} $	3.389* 3.114* 2.896 2.637* 2.590 2.366 2.047 1.859* 1.745  1.606	200 210 211 220 311 	6 8 6 4 2 8 2 8	2.847 2.557 2.332 2.020 1.898 1.725 1.641 1.582	200 210 211 220 221, 330 311 222 320		
6 2 3 5 4 3	1.548 1.449 1.295 1.263 1.234 1.133	7 4 0.5 2 5 4 3	1.545 1.445 1.327 1.293 1.262 1.232 1.182	321 004 331 420 124 332 422	6 2 4 6 3	$1.547 \\ 1.447 \\ 1.297 \\ 1.264 \\ \\ 1.183$	321 004 420 124  422 	6 1 4 2 4 1 2	1.524 1.270 1.249 1.218 1.170 1.148 1.115	321 420 421 332 422 500 510, 431		
5	1.1140	6	1.1131	511	-	_		6	1.100	451 511,		
5	1.0754	6	1.0741	520	-	_	-	6	1.061	533 520,		
4	1.0565 1.0242	4 6	1.0562 1.0220	521 140		-		4 6 6 4 4	$ \begin{array}{r} 1.044 \\ 1.011 \\ 0.9291 \\ 0.8756 \\ 0.8545 \\ \end{array} $	432 521 440 611, 532 533 630, 542		
					I				I	1		

Результаты расчета дебаеграмм крутовита и его структурных аналогов

П р и м е ч а н и е. Условия съемки для крутовита: Fe излучение, отфильтрованное; эталон — металлический кремний, диаметр камеры 57.3 мм. На рентгэнограмме П. Кашпара и К. Падеры звездочкой отмечены отражения никелевого скуттерудита.

Как известно (Bayliss, 1969), кристаллическая структура герсдорфита может быть трех типов:  $Pa \ 3$  — кубическая, типа пирита с неупорядоченным (статистическим) распределением As и S, при этом на рентгенограммах отсутствуют отражения (001) и (011);  $P \ 2_1 3$  — кубическая, с упорядоченным расположением As и S, тогда на рентгенограммах появляется отражение (011), и P1 — некубическая, с неупорядоченным распределением As и S, что выражается в появлении на рентгенограммах такого герсдорфита отражений (001) и (011). Наличие в рентгенограммах крутовита отражения (011) указывает на пространственную группу  $P2_13$ , что позволяет рассматривать крутовит как структурный аналог кубического упорядоченного герсдорфита. Для крутовита обр. 1 и 2 по дебаеграммам рассчитаны следующие рентгенометрические константы кристаллической структуры:  $a_0 = 5.794 \pm 0.002$  и  $5.786 \pm 0.002$  Å, V = 194.507 и 193.703 Å<sup>3</sup>. Полученные значения  $a_0$  хорошо сопоставляются с параметром элементарной ячейки минерала, изученного П. Кашпаром и К. Падерой:  $5.792 \pm$   $\pm 0.004$ . Большее значение  $a_0$  для крутовита обр. 1 по сравнению с минералом обр. 2 подтверждают различия их химического состава: более высокое содержание мышьяка в крутовите обр. 1.

Интересно отметить, что сперрилит, обладающий близким (пиритовым) типом структуры и тем же радикалом  $[As_2]$ , что и у крутовита, имеет и близкий  $a_0 = 5.94$  Å (Штрунц, 1962). Несколько большее значение  $a_0$ 





у сперрилита вполне объяснимо, если учесть, что ионный радиус  $Pt^{2+}$  больше, чем Ni<sup>2+</sup> (по Аренсу ,  $r_{iPt^{2+}} = 0.80$  Å, а  $r_{iNi^{2+}} = 0.69$  Å).

Формула минерала. Микрозондовые анализы выявили возможный дефицит металлов или избыток мышьяка по сравнению с теоретической формулой MeAs<sub>2</sub>. В табл. 2 приведен расчет формул нового минерала по двум вариантам: первый — в структуре может иметь место дефицит металлов, второй — избыток мышьяка. Рентгеновская плотность крутовита (при Z=4, как в минералах группы герсдорфита) для первого варианта формул обр. 1 и 2 — 6.93 и 7.12 г/см<sup>3</sup>, для второго варианта формул обр. 1. и 2 — 7.55 и 7.19 г/см<sup>3</sup> соответственно. Однозначный ответ на вопрос, имеет ли место в структуре крутовита дефицит металлов или избыток мышьяка, могут дать только прецизионные структурные исследования. Косвенно об этом можно судить на основании измерений плотности крутовита нестехиометрического химического состава.

С учетом герсдорфитового типа кристаллической решетки для крутовита более вероятным представляется первый вариант формул (табл. 2). Тогда средние химические составы обр. 1 (по 32 анализам) и обр. 2 (по 31 анализу) отвечают формулам (Ni<sub>0.867</sub>Cu<sub>0.028</sub>Co<sub>0.008</sub>Fe<sub>0.005</sub>)<sub>0.908</sub>(As<sub>1.996</sub>S<sub>0.004</sub>)<sub>2.000</sub> и (Ni<sub>0.944</sub>Cu<sub>0.028</sub>Co<sub>0.010</sub>Fe<sub>0.008</sub>)<sub>0.990</sub>(As<sub>1.990</sub>S<sub>0.010</sub>)<sub>2.000</sub>, а общая формула крутовита, если пренебречь незначительными изоморфными примесями Со, Си, Fe и S, имеет вид  $Ni_{1-x}As_2$ , где x=0-0.1.

По химическому составу крутовит близок к раммельсбергиту и парараммельсбергиту — полиморфным модификациям NiAs<sub>2</sub>, а также к хлоантиту с формулой (Ni, Co)As<sub>2.0-2.5</sub>. Эта формула хлоантита была предложена еще в прошлом веке на основании химических анализов минерала (Дэна и др., 1950). Более поздними исследованиями кубических арсенидов никеля и кобальта (природных и синтезированных образцов) была показана идентичность хлоантита и никелевого скуттерудита как по физическим свойствами и структуре, так и по химическому составу — установлены лишь составы, отвечающие формулам NiAs<sub>3-x</sub> и (Ni, Co) As<sub>3-x</sub>, где  $x \sim 0.1$  (Holmes, 1947; Roseboom, 1962; Radcliffe, 1968; Rosner, 1970б; Рудашевский и др., 1975). Отличия нового минерала от раммельсбергита, парараммельсбергита и никелевого скуттерудита (хлоантита) по физическим свойствам и по структуре не вызывают сомнений.

В системе Ni-As-S в области существования герсдорфита известен В системе N1—AS—5 в области существования гередорфита известен широкий изоморфизм мышьяка и серы. Р. Юндом (Yund, 1962) синтези-рованы составы герсдорфита от NiAs<sub>1.77</sub>S<sub>0.23</sub> до NiAs<sub>0.77</sub>S<sub>1.23</sub>. Этот изомор-физм имеет место и в природном герсдорфите — Д. Клеммом (Klemm, Weiser, 1965) установлен ряд от MeAs<sub>1.2</sub>S<sub>0.8</sub> до MeAs<sub>0.8</sub>S<sub>1.2</sub>, а Б. Рознером (Rosner, 1970а) — ряд от MeAs<sub>1.73</sub>S<sub>0.27</sub> до MeAs<sub>0.96</sub>S<sub>1.04</sub> (Me — сумма Ni, Co и Fe в ат.%). Обнаруженный нами природный кубический диарсенид никеля, существование которого в системе Ni-As-S предполагалось Р. Юндом (Yund, 1962), является мышьяковым аналогом кубической упорядоченной модификации герсдорфита со структурой P213 и крайним членом ряда крутовит Ni<sub>1-x</sub>As<sub>2</sub> — герсдорфит Ni (As, S)<sub>2</sub>. Последний вывод подтверждается максимально высокими значениями а<sub>0</sub> и коэффициентов отражения крутовита как крайнего мышьякового члена этого ряда, поскольку у герсдорфита, как известно (Yund, 1962; Rosner, 1970a; Виноградова и др., 1974б), по мере возрастания содержания мышьяка и уменьшения концентрации серы значения этих характеристик увеличиваются.

Крутовит, видимо, является типичным минералом жильных кобальтоникелевых арсенидных месторождений. Нами этот минерал установлен (диагностика подтверждена микрозондовыми и рентгенометрическими исследованиями) также в рудах никелево-кобальтового арсенидного Ховуаксинского месторождения (Тувинская АССР).

Образцы крутовита переданы в Минералогический музей АН СССР в Москве, музей Горного института в Ленинграде и в Национальный музей в Праге.

#### Литература

Бадалов С. Т., П. Л. Приходько. (1956). Хлоантит из полиметалличе-ского месторождения Кургашинкан (Узбекская ССР). Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 85, вып. 4.

Виноградова Р. А., С. С. Боришанская, Н. И. Еремин,

Виноградова Р. А., С. С. Боришанская, п. и. Еремин, Л. Н. Вяльсов. (1974а). Парараммельсбергит из Берикульского месторождения (первая находка в СССР). Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 103, вып. 1. Виноградова Р. А., Н. И. Еремин, Г. А. Крутов. (1974б). Герс-дорфит из месторождений района Бу-Аззер (Марокко). Вестн. МГУ, сер. геол., вып. 5. Вяльсов Л. Н. (1973). Спектры отражения рудных минералов. Ротапринт ИГЕМа.

Дэна Дж. Д., Э. С. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель. (1950). Система минералогии. ИЛ.

70

Лебедева С. И. (1963). Определение микротвердости минералов. Изд. АН CCCP.

Михеев В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехизлат.

Рудашевский Н.С., Н.Н. Шишкин, И.А. Будько, А.Ф. Сидоров, Г. В. Спиридонов. (1975). Никельскуттерудит — крайний член изоморфного ряда NiAs<sub>3</sub>—CoAs<sub>3</sub>. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 104, вып. 2. Сидоров А. Ф., С. Г. Конников, Е. М. Лукьянченко. (1970).

Некоторые вопросы количественного микрорентгеноспектрального анализа. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 7. Л.

Штрунц X. (1962). Минералогические таблицы. Госгортехиздат. В a yliss P. (1969). X-ray data, optical anisotropism and thermal stability of cobaltite, gersdorffite and ulmanite. Miner. Mag., v. 37, № 285.

Colby I. W. (1965). Absorption correction tables for mikroprobe analisis: effect critical exitation potential. NBS, spec. publ., № 944. Colby I. W. (1966). The applicability of theoretically calculated intensity corof

D u n c u m b P., P. K. S h i e l d s. (1966). Fifect of critical excitation poten-tial on the absorption correction. Electron Microprobe. N. Y. H e i n r i c h K. F. I. (1966). X-ray apsorption uncertainty. Electron Microprobe.

N.

Holmes R. J. (1947). Higher arsenides of Co, Ni and Fe. Geol. Soc. Amer. Bull., v. 58, № 4.

Kašpar P., K. Paděra. (1970). Gersdorffite with anusually high lattice constant from Potucky near Jachimov. Acta Univ. Carol., Geol., № 3.
Klemm D. D., T. Weiser. (1965). Hochtemperierte Glanzkobalt—Gersdorffite Mischerietalle und Outchersen (Fielerate). No. 1.

fit-Mischkristalle von Outokumpu (Finland). Ns. Jb. Miner. Monatsh., H. 3. (Мгňа F.) Мрня Ф. (1963). Месторождения Аg-Bi-Co-Ni руд в Яхимове. В сб.:

Некоторые рудные месторождения Чешского массива. Конф. по проблемам постмагматического рудообразования. Изд. АН ЧССР. Прага. M r ň a F., D. P a v l ů. (1967). Ložiska Ag-Bi-Co-As-Ni-formace v Českem masivu.

(Lagerstätten der Ag-Bi-Co-Ni-As-Formation im Böhmischen Massiv). Sbor. geol. ved., LG, № 9. Praha.

Radcliffe D. (1968). Structural formula and composition of scutterudite. Canad. Miner., v. 9,  $N \ge 4$ . Roseboom E. H. (1962). Scutterudites (Co, Fe, Ni)As<sub>3-x</sub>: composition and

cell dimension. Amer. Miner., v. 47.

Rosner B. (1970a). Mikrosonden Untersuchungen an naturlichen Gersdorffiten. Ns. Jb. Miner. Monatsh., H. 11.

NS. J.b. Miner. Monatsin., H. 11.
R o s n e r B. (19706). Untersuchungen mit der Electronenstrahlmikrosonde an naturlichen Skutteruditen. Contr. Miner. Petrol., v. 28, № 2.
W i t t r y D. B. (1962). Fluorescence by characteriste radiation in electron probe microanalysis. USCEC, Raport 82-204, Univ. southen Calif. Engineering Center. Y u n d R. A. (1962). The system Ni-As-S: Phase relations and minerlogical significance. Amer. J. Sci., v. 260, № 10.

Московский государственный университет,

институты «Гипроникель» и «Механобр», Ленинград,

Центральный научно-исследовательский горноразведочный институт (ЦНИГРИ), Москва, Карлов универсистет, Прага.

Поступила в редакцию 2 января 1975 г.

УДК 549.732

Д. члены С. В. МАЛИНКО, Д. П. ШАШКИН и К. В. ЮРКИНА

### ФЕДОРОВСКИТ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ БОРА – И ИЗОМОРФНЫЙ РЯД РОУИТ – ФЕДОРОВСКИТ 1

Кальциево-марганцевый борат роуит СаМпВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub> (ОН)<sub>2</sub> был впервые установлен в единственном образце из цинковых рудников Франклина, шт. Нью-Джерси, США (Berman, Gonyer, 1937). Образец представлял

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 5 мая 1975 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 16 мая 1975 г.