

А. Д. ГЕНКИН и И. В. МУРАВЬЕВА

ИНДИЙ И ДЖАЛИНДИТ — НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ИНДИЯ¹

Индий относится к числу элементов, не образующих в земной коре заметных концентраций и встречающихся главным образом в рассеянном виде. Самостоятельные минералы индия до настоящего времени не наблюдались. Наибольшие концентрации индия отмечаются в гидротермальных образованиях (касситерит-сульфидных, олово-свинцово-цинковых и других месторождений). Повышенные содержания индия обнаружены здесь в касситерите, сфалерите, халькопирите, станнине и других сульфосолях олова (Прокопенко, 1941; Shaw, 1952; Anderson, 1953; Иванов, Волгин, 1960; Иванов, Розбианская, 1961). В цилиндристе из месторождения Поопо (Боливия) содержание индия достигает 1%.

Большой интерес представляет содержание индия в касситеритах. На повсеместное повышенное содержание индия в касситеритах оловорудных месторождений Дальнего Востока впервые обратили внимание М. И. Ициксон и А. К. Русанов (1946а, 1946б). Наибольшие количества индия были установлены ими в некоторых образцах колломорфного касситерита («деревянистого олова») из россыпей хребта Малый Хинган.

Описываемые ниже новые минералы индия как раз и были обнаружены в касситеритовых рудах дальневосточного Джалиндинского месторождения, открытого в 1952 г. на Малом Хингане. Месторождение приурочено к верхнемеловым эффузивным кварцевым порфирам, которые в зоне дробления северо-восточного простираения подверглись окварцеванию, серицитизации и каолинизации. Оруденение представлено гнездобразными скоплениями касситерита, расположенными среди сильно измененных, окварцованных пород (Ициксон и др., 1959). Характерной текстурной особенностью руд является колломорфное строение слагающих их агрегатов касситерита. Почковидные образования касситерита обладают концентрически зональным сложением, обусловленным чередованием зон светлой и темной окраски (рис. 1).

Руды месторождения детально описаны Г. В. Ициксон и др. (1959) и Г. Н. Комаровой (1959). Эти же исследователи отмечают значительное содержание индия в касситерите. По данным Г. Н. Комаровой и Л. Е. Новоросовой (1959), в некоторых разностях касситерита оно превышает 1%. На основании интересных опытов по обработке касситерита различными кислотами Г. Н. Комарова и Л. Е. Новоросова высказали предположение о том, что индий в рудах не является изоморфной примесью касситерита, а присутствует в виде минералов, одни из которых нерастворимы, а другие легко растворимы в серной кислоте. Первые представлены мышьяковистыми, а вторые — окисными соединениями индия.

Индиевые минералы были установлены в образце касситеритовой руды, присланной в минераграфическую лабораторию ИГЕМ АН СССР Г. В. Ициксон в 1953 г. Еще в 1954 г. при осмотре полированных шлифов из этого образца нами были обнаружены минералы, первоначально принятые за галенит и замещающий его вторичный минерал. Летом 1962 г.

¹ Когда наша статья находилась в печати, в Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. v. 86, 1, 1963 появилась статья P. Picot, R. Pierrot. La roquesit, premier minéral d'indium: $CuInS_2$.

к исследованию этих минералов была применена методика рентгенометрического и микроспектрального определения небольших зерен минералов (Генкин, Королев, 1961), позволившая установить, что они представляют собой минералы индия. Один из этих минералов, имеющий состав FeIn_2S_4 , назван нами индитом (indite), второй минерал — $\text{In}(\text{OH})_3$ — по наименованию месторождения, в котором он обнаружен, назван джалиндитом (jalindite).

ИНДИТ — СУЛЬФОИНДАТ ЖЕЛЕЗА

Описание индита. В касситеритовых рудах Джалиндинского месторождения индит встречается в виде небольших зерен среди концентрически-зональных образований касситерита и в цементирующем их кварце (рис. 2 и 3). Размер его зерен иногда достигает 0.5 мм, но большей частью не превышает 0.1—0.2 мм. Почти все зерна индита в различной степени замещены вторым индийским минералом (гидроокисью индия) — джалиндитом. Последний образует в индите сеть прожилков, располагающихся

Таблица 1

Дисперсия отражательной способности (R) индита

λ (в м μ)	R (в %)
412	28.1
440	28.4
477	29.3
545	29.0
558	28.0
658	26.8
690	25.7
722	22.5

незакономерно (рис. 4), или параллельно друг другу, по-видимому, подчиняясь спайности индита.

Извлеченные из полированного шлифа зерна индита обладают железо-черным цветом и металлическим блеском. В отраженном свете минерал белого цвета. Изотропный. Отражательная способность¹ в желтом свете (λ 558 м μ) 27—28%. Дисперсия отражательной способности индита, определявшаяся в различных длинах волн с использованием в качестве эталона пластинки с напыленным хромом, приведена в табл. 1.

Стальной иглой чертится; микротвердость 309 кг/мм².*

При травлении в полированных шлифах индит травится лишь концентрированной HNO_3 . При действии HCl 1 : 1, $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, FeCl_3 , KOH , KCN , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ — отрицательные эффекты. Однако мелкие зернышки индита (менее 0.1 мм), помещенные в каплю горячей, дымящейся концентрированной H_2SO_4 , целиком растворяются в течение нескольких минут.

О составе индита. Исследование состава индита проводилось с помощью микроспектрального анализа путем сжигания на медных пластинках зерен минерала (извлеченных из полированных шлифов), смонтированных в шарики из резинового клея (Генкин, Королев, 1961). Для проверки чистоты материала те же самые шарики с порошком минерала предварительно подвергались рентгеновскому анализу. Микроспектральные анализы индита показали, что его главными составляющими являются индий, сера и железо. В небольших количествах в некоторых анализах отмечается кремний, обусловленный примесью кварца.

Для установления приближенной формулы минерала наряду с его спектрами на те же пластинки снимались спектры эталонных растворов индия, железа и серы. На фотографии спектрограмм индита и эталонных растворов (рис. 5) хорошо видны отмеченные белыми точками линии железа, индия и серы. На рис. 5 для сопоставления приведены также спектры железа и меди.

¹ Отражательная способность индита и джалиндита определялась в лаборатории П. С. Бернштейна в ЦНИГРИ и на кафедре петрографии МГУ на установке А. Д. Ракчеева.

* Определена С. И. Лебедевой (ИМГРЭ) на приборе ПМТ-3.

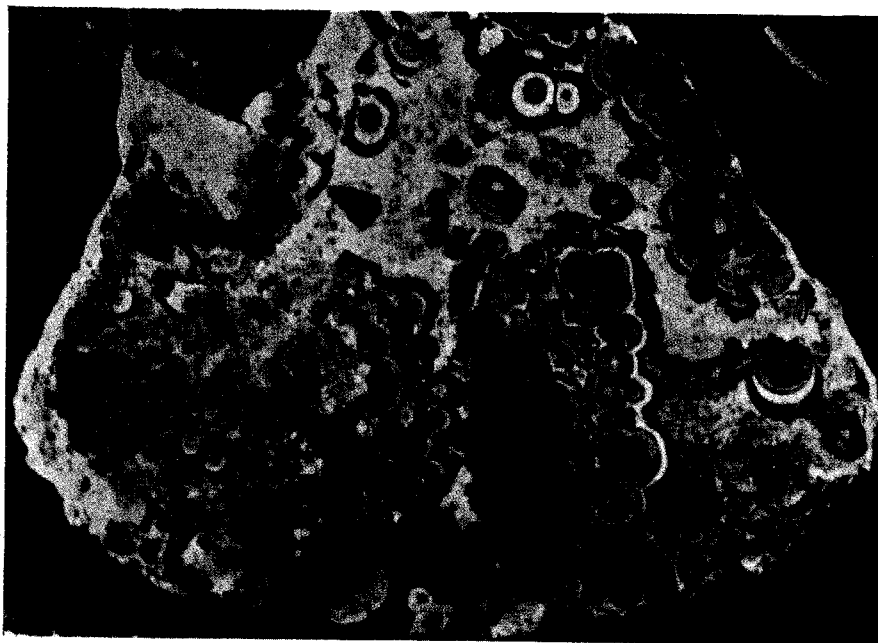


Рис. 1. Колломорфная текстура почковидных агрегатов касситерита.
(Полированный штуф, снято в косом свете; натур. вел.).



Рис. 2. Зерно индита (*темное*) и замещающего его джалиндита (*желто-бурое*) среди концентрически зонального касситерита. (Полированный шлиф, снято в косом свете; увел. 32).

Количественные соотношения элементов в индите определялись путем фотометрирования, причем как в минералах, так и в эталонных растворах для железа использовалась линия 2755.7 Å, для индия — линии 3039.3 и 3256.1 Å, для серы — 3497.3 Å. Так как весовые количества железа в небольших зернах индита и каплях эталонных растворов весьма малы, то на спектрах получаются лишь наиболее сильные линии железа, а линии 3039.3, 3255.9, 3497.1 и 3497.8 Å, которые могли бы наложиться на линии индия и серы, на них отсутствуют и не мешают фотометрированию линий индия и серы. Результаты фотометрирования спектрограмм индита и эталонных растворов и данные анализа индита в весовых и атомных количествах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты количественного микроспектрального анализа индита и эталонных растворов

Объект анализа	Fe 2755.7 Å			In 3039.3 Å			S 3497.3 Å			Расчет анализа				
	S _{л.}	S _{ф.}	P	S _{л.}	S _{ф.}	P	S _{л.}	S _{ф.}	P	элемент	мгк	весовые %	атомное количество	отношение атомных количеств
Индит	1.76	0.42	6.62	1.36	0.84	0.91	1.58	1.25	0.40	Fe	0.73	8.84	0.158	0.6
Эталонный раствор 5γ In, 5γ S, 1γ Fe	1.95	0.46	8.56	1.41	0.86	0.98	2.00	1.40	0.85	In	4.89	59.30	0.516	2
То же	1.95	0.42	10.02	1.28	0.75	0.94	1.85	1.25	0.85	S	2.63	31.85	0.994	4
»	1.90	0.40	8.68	1.16	0.65	0.89	1.60	1.15	0.59					
Среднее	—	—	9.08	—	—	0.93	—	—	0.76					

Примечание. S_{л.} — плотность почернения линии; S_{ф.} — плотность почернения фона; $P = \frac{I_{л.}}{I_{ф.}}$; I_{л.} — интенсивность линии; I_{ф.} — интенсивность фона (Генкин, Королев, 1961).

Приближенная формула индита на основании данных, приведенных в табл. 2, может быть представлена в таком виде: Fe_{0.6}In₂S₄. При анализе нескольких зерен индита установлены следующие колебания соотношений слагающих его элементов: Fe_{0.6-1}In_{1.2-2.4}S₄.

Рентгенометрическое изучение индита проводилось путем съемки порошкограмм.¹ Для выяснения структурного типа индита было проведено сопоставление дебаеграмм индита и минералов кубической сингонии, относящихся к различным структурным типам. Межплоскостные расстояния минералов и соответствующие им интенсивности наносились для этого на логарифмическую шкалу. Сопоставление показало большую близость дебаеграммы индита и дебаеграмм минералов, принадлежащих к структурному типу шпинели. Особенно хорошее совпадение отмечается с аналогичным по структуре добреелитом — FeCr₂S₄.

Знакомство со справочной литературой по индию (Блешинский, Абрамова, 1958) позволило найти ссылку на интересную статью Х. Хана и В. Клингера (Hahn, Klingler, 1950), посвященную кристаллохимическому исследованию сульфидов трехвалентного индия и ряда двухвалентных металлов (FeIn₂S₄, CoIn₂S₄, NiIn₂S₄, MgIn₂S₄, MnIn₂S₄, ZnIn₂S₄ и др.). Особенный интерес для нас представляло соединение FeIn₂S₄. Синтез этого соединения осуществлялся Х. Ханом и В. Клингером путем нагрее-

¹ Рентгенограммы индита и джалиндита снимались в минераграфической лаборатории ИГЕМ АН СССР Г. В. Басовой в камерах РКД, D=57.3 мм, излучение FeK_α, без фильтра.

вания смеси In_2S_3 с FeS или с эквивалентными количествами железа и серы в кварцевой бомбочке до 900° в течение 12 час. Получался черный порошок, рентгенометрическое изучение которого дало $a=10.598 \pm 0.009 \text{ \AA}$. Вычисленный по рентгеновским данным удельный вес равен 4.67, пикнометрический — 4.48.

Сравнение рентгенограммы индита и теоретической рентгенограммы синтетического FeIn_2S_4 , рассчитанной нами на основе размера его элементарной ячейки, показывает почти полную аналогию их (табл. 3). Рентгенограмма индита очень хорошо индицируется, исходя из параметра синтетического FeIn_2S_4 . Размер элементарной ячейки индита, вычисленный по его дебаеграмме $a=10.62 \pm 0.01 \text{ \AA}$, также близок размеру элементарной ячейки синтетического FeIn_2S_4 .

Таблица 3

Рентгенограммы индита и синтетического FeIn_2S_4

Индит			Синтетический FeIn_2S_4 (Hahn, Klingler, 1950)		hkl	Индит			Синтетический FeIn_2S_4 (Hahn, Klingler, 1950)		hkl
I	$d_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{вычисл.}}$	I^*	$d_{\text{вычисл.}}$		I	$d_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{вычисл.}}$	I^*	$d_{\text{вычисл.}}$	
5	3.76	3.755	О. о. сл.	3.748	220	2	1.535	1.533	Сл.	1.530	444
4	(3.54)					3	1.420	1.419	Сл.	1.416	642
10	3.20	3.20	Ср.	3.196	311	5	1.384	1.383	С.	1.380	731
1	(2.93)					1	(1.357)				
4	2.66	2.644	Сл.	2.650	400	3	1.330	1.327	Ср.	1.325	800
3	2.25					2	1.253	1.253	Сл.	1.249	822, 660
4	2.17	2.17	О. сл.	2.164	422	5	1.228	1.226	С.	1.224	751, 555
1	(2.07)					1	(1.201)				
7	2.05	2.044	С.	2.040	511, 333	1	1.189	1.187	Сл.	1.185	840
9	1.877	1.877	О. с.	1.874	440	2	(1.135)				
1	1.790	1.795	О. о. сл.	1.791	531	4	1.115	1.113			931
2	1.686	1.679	О. о. сл.	1.676	620	8	1.085	1.084			844
3	1.620	1.619	Ср.	1.616	533	3	1.043	1.042			1020, 862
			О. о. сл.	1.598	622	7	1.028	1.027			773

Таким образом, рентгенометрическое изучение индита позволяет установить, что он, как и синтетический FeIn_2S_4 , относится к типу тиошпинелей.

В соединениях xy_2z_4 с кристаллической решеткой типа шпинели, согласно Т. Барту и Е. Позняк (Barth, Posnjak, 1932), существуют два типа структуры, отличающиеся различным распределением атомов x и y . В случае так называемого нормального типа структуры x -атомы занимают 8 тетраэдрических пустот, расположенных между атомами неметалла, а y -атомы — 16 октаэдрических пустот. В инверсионном типе структур 8 тетраэдрических пустот заняты y -атомами, а из 16 октаэдрических пустот 8 заняты y -атомами, а другие 8 — x -атомами. Х. Хан и В. Клинглер (Hahn, Klingler, 1950) сопоставили интенсивности отражений синтетического FeIn_2S_4 с теоретическими интенсивностями, вычисленными для FeIn_2S_4 , исходя из нормального и инверсионного типов структур (рис. 6), и пришли к выводу, что экспериментальные интенсивности FeIn_2S_4 , лучше всего согласуются с интенсивностями, вычисленными для инверсионного типа структуры. Таким образом, в синтетическом FeIn_2S_4 Fe^{2+} ($R=0.83 \text{ \AA}$) занимает 8 октаэдрических пустот, а In^{3+} ($R=0.92 \text{ \AA}$) 8 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустот.

* Значения интенсивностей взяты из графика сопоставления вычисленных и экспериментальных интенсивностей FeIn_2S_4 (Hahn, Klingler, 1950, рис. 7).

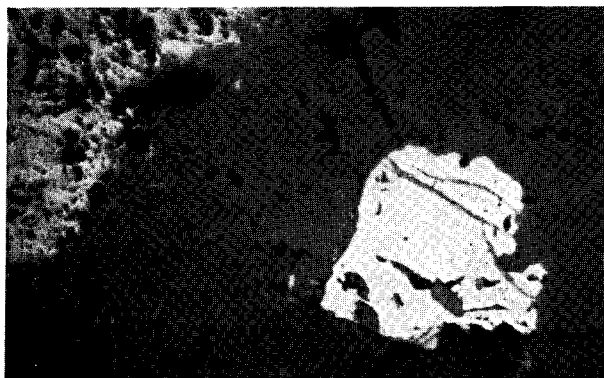


Рис. 3. Зерно индита (белое) в кварце (темно-серое). Серое — касситерит. (Полированный шлиф; увел. 165).

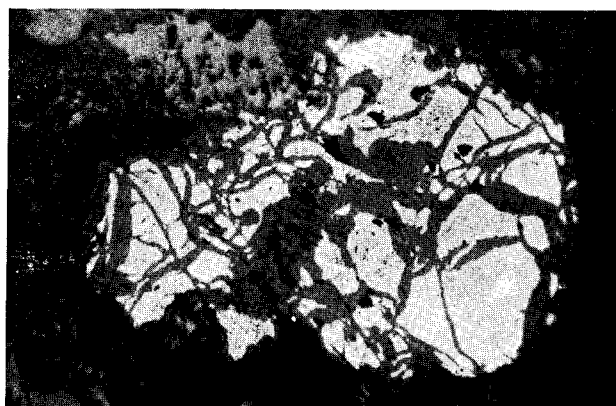


Рис. 4. Индит (белое) замещается джалиндитом (темно-серое), образующим прожилочки, не выходящие за пределы зерна индита. Серое — касситерит. Темно-серое и черное по периферии индита — кварц и выбоины. (Полированный шлиф; увел. 135).

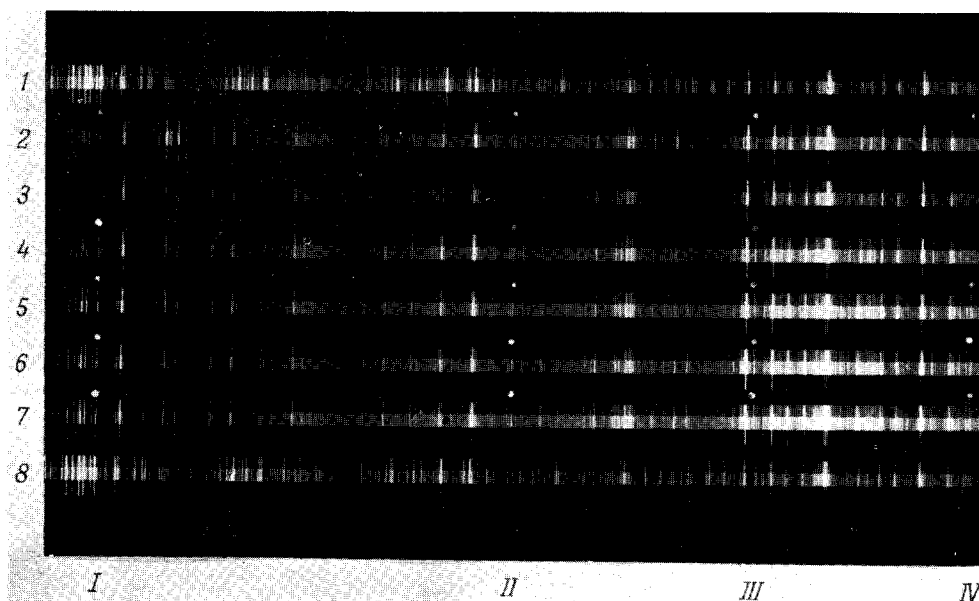


Рис. 5. Спектрограммы индита, джалиндита и эталонных растворов. Спектры: 1 — железа, 2 — индита, 3 — меди, 4 — джалиндита, 5—7 — эталонных растворов, 8 — железа. Белыми точками помечены линии железа 2755.7 (I), индия 3039.3 (II) и 3256.1 (III), селена 3497.3 (IV).

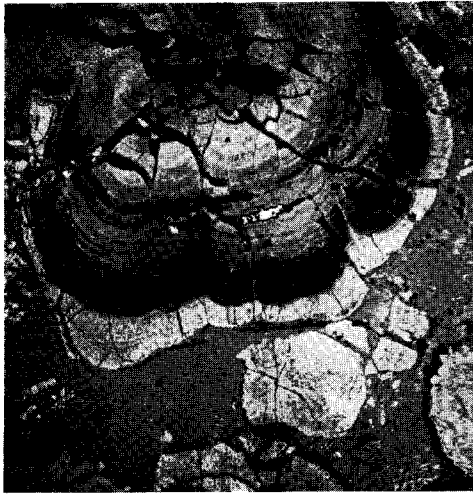


Рис. 7. Почковидное концентрически зональное выделение касситерита, пересекающееся трещинками, выполненными кварцем. Кварц (*темно-серое*) цементирует также агрегаты касситерита. (Полированный шлиф; увел. 6).



Рис. 8. Участок шлифа, показанного на рис. 7. Хорошо видно расположение кварца на месте концентрически зонального касситерита. В кварце местами сохраняются мельчайшие остатки касситерита. *Ярко-белое* — выделение индия в кварце. (Увел. 35).

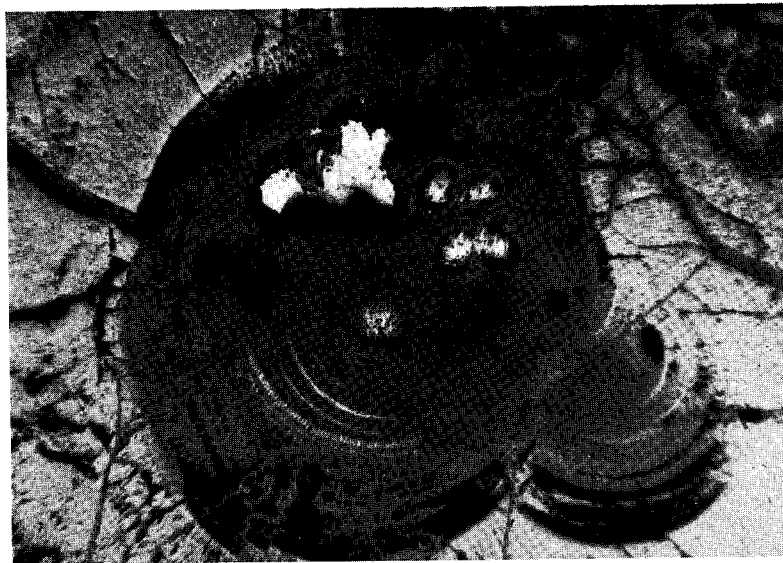


Рис. 9. Кварц (*темно-серое*) почти целиком заместил центральную часть почки касситерита (*серое*). Сохранились лишь тончайшие остатки отдельных зон. *Яркобелое выделение в кварце* — индий. (Полированный шлиф; увел. 40).

Сравнение экспериментальных интенсивностей индита и FeIn_2S_4 (рис. 6) показывает их большое сходство, позволяющее предполагать аналогичное распределение Fe^{2+} и In^{3+} в структуре индита. Однако большая интенсивность отражения (311) у индита указывает на второстепенные различия в его структуре.

Приведенные выше данные микроспектрального и рентгеновского исследования индита однозначно свидетельствуют о том, что он представляет собой сульфид индия с формулой FeIn_2S_4 и структурой типа шпинели. Пространственная группа $Fd\bar{3}m$; $a_0 = 10.62 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

ДЖАЛИНДИТ — ГИДРООКИСЬ ИНДИЯ

Описание джалиндита. Джалиндит присутствует в рудах только как минерал, замещающий индит. Наблюдаются все стадии замещения индита джалиндитом, начиная от единичных тонких прожилков джалиндита в индите (рис. 3) и кончая полными псевдоморфозами джалиндита по зернам индита. При наблюдении в отраженном свете с очень большими увеличениями в джалиндите нередко встречаются выделения, напоминающие по своим особенностям гидроокислы железа.

Цвет джалиндита в зернах желто-бурый с оранжевым оттенком. Цвет минерала хорошо виден на цветной микрофотографии (рис. 2), особенно при сравнении с темным индитом.

В прозрачных шлифах джалиндит светло-желтый, изотропный. Показатель преломления минерала, измеренный иммерсионным методом, $N = 1.725 \pm 0.002$.

В отраженном свете — темно-серый. Отражательная способность в желтом свете ($\lambda 589 \text{ м\mu}$) — 8.2%.

При травлении в полированных шлифах минерал травится HCl 1:1, $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, H_2SO_4 1:1 и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$. От действия HNO_3 1:1, $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$, FeCl_3 , KOH , KCN — отрицательные эффекты.

Рентгенометрическое изучение джалиндита проводилось путем съемки порошковых диаграмм. Попытка сопоставить рентгеновские данные для джалиндита с порошковыми диаграммами таких синтетических соединений индия, как In_2O_3 , FeIn_2O_6 , не увенчались успехом. Дальнейшие сопоставления показали, что единственным соединением индия, дающим порошковую диаграмму, сходную с джалиндитом, является гидроокись индия $\text{In}(\text{OH})_3$. В табл. 4 можно видеть, что все основные межплоскостные расстояния джалиндита и соответствующие им интенсивности и индексы отражений сходны с данными для $\text{In}(\text{OH})_3$. Линия с $d = 3.35$ на рентгенограмме джалиндита обусловлена примесью кварца, небольшие зерна которого нередко наблюдаются

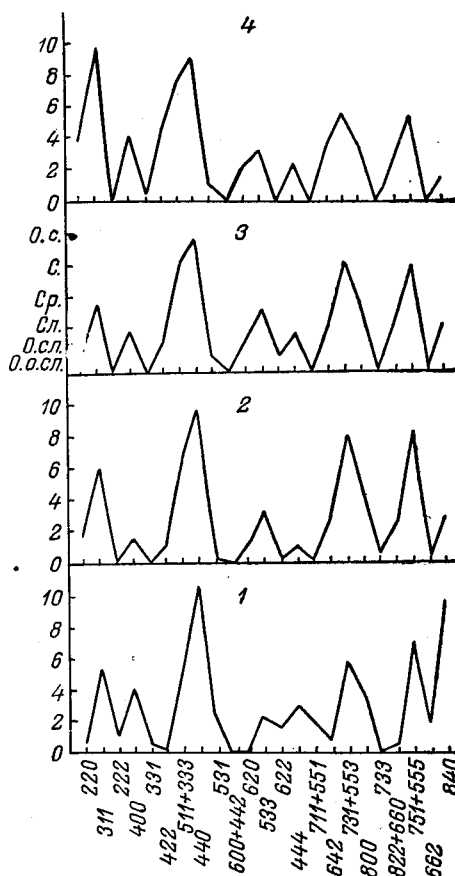


Рис. 6. Сопоставление интенсивностей отражений синтетического FeIn_2S_4 и индита.

1 — интенсивности FeIn_2S_4 , вычисленные исходя из нормальной структуры; 2 — интенсивности FeIn_2S_4 , вычисленные исходя из инверсионной структуры; 3 — экспериментальные интенсивности FeIn_2S_4 по X. Хану и В. Клинглеру (Hahn, Klingler, 1950); 4 — экспериментальные интенсивности индита.

Таблица 4

Рентгенограммы джалиндита и синтетической $\text{In}(\text{OH})_3$

Джалиндит			Синтетическая $\text{In}(\text{OH})_3$						hkl
I	d	$d_{\text{вычисл.}}$	Palm, 1948		Roy, Shafer, 1954		Чалый, Роженко, 1957		
			I	d	I	d	I	d	
5	(4.36)				40	4.417			
10	3.96	3.975	100	3.880	100	3.990	О. с.	3.980	200
4	3.35		5	3.506					210
3	3.14		5	3.190					211
1	(3.10)								
9	2.80	2.81	80	2.767	90	2.822	О. с.	2.818	220
3	2.52	2.51	5	2.498	20	2.521			310
6	2.29	2.29	50	2.266	10	2.381			
1	2.19				5	2.303	О. сл.	2.297	222
1	2.14	2.12			10	2.191			
1	2.10				10	2.146			321
4	1.991	1.987	50	1.970	10	1.995	Сл.	1.991	400
2	(1.961)								
9	1.778	1.777	80	1.773	90	1.784	О. с.	1.782	420
7	1.624	1.623	80	1.613	75	1.628	С.	1.626	422
2	1.552	1.559							510
2	1.511								
1	(1.462)								
3	1.406	1.405	30	1.399					440
2	(1.384)								
6	1.324	1.325	80	1.321	5	1.367			
5	1.257	1.257	80	1.253	40	1.329	Ср.	1.328	600, 442
5	1.198	1.198	80	1.196	30	1.260	Ср.	1.259	620
2	1.175	1.172	5	1.170	30	1.201	Ср.	1.201	622
2	1.143	1.147	10	1.145	5	1.149			631
4	1.103	1.103	50	1.101	15	1.105	Сл.	1.105	444
2	1.082	1.082							640
4	1.061	1.062	100	1.061	30	1.065	Ср.	1.065	721
									642

в индите и замещающем его джалиндите. Лишь несколько слабых линий джалиндита (3.14, 2.10, 1.511), которые не удается проиндцировать или объяснить примесью какого-либо минерала, отсутствуют на рентгенограмме $\text{In}(\text{OH})_3$. Вместе с тем на последней, по данным некоторых авторов (Roy, Shafer, 1954), присутствует несколько слабых неиндцируемых линий, часть которых (2.19) отмечается и на рентгенограмме джалиндита.

Таким образом джалиндит, так же как синтетическая $\text{In}(\text{OH})_3$, кристаллизуется в кубической сингонии. Размеры элементарной ячейки джалиндита, вычисленные по его рентгенограмме, $a_0 = 7.95 \pm 0.01$ Å. Удельный вес, вычисленный по этим рентгеновским данным, исходя из 8 молекул $\text{In}(\text{OH})_3$ в ячейке (Fricke, Seitz, 1947), составляет 4.34.

Следует отметить, что величины межплоскостных расстояний $\text{In}(\text{OH})_3$, приводимые различными авторами (Palm, 1948; Roy, Shafer, 1954; Чалый, Роженко, 1957) несколько отличаются друг от друга (табл. 4). Размеры элементарной ячейки $\text{In}(\text{OH})_3$, по данным этих авторов, также различны (табл. 5).

Приведенные результаты рентгеновского исследования джалиндита несомненно свидетельствуют о его идентичности синтетической $\text{In}(\text{OH})_3$. В связи с этим большой интерес представляют данные об этом соединении, изучавшемся многими исследователями.

Синтетическая $\text{In}(\text{OH})_3$ была впервые рентгенометрически исследована Х. Вейзером и В. Миллиганом (Weiser, Milligan, 1936; Milligan, Weiser, 1937) при систематическом изучении различных гидроокислов. $\text{In}(\text{OH})_3$ была получена в виде белого кристалоидного осадка при действии аммиака на хлористый или азотнокислый индий и кипячении в течение некоторого времени.

Р. Фрике и А. Зейтц (Fricke, Seitz, 1947) путем применения специально разработанной методики удалось из препарата кристалоидной гидроокиси вырастить поддающиеся измерению кристаллики кубического габитуса с ребром до 0.06 мм.

Рентгенометрическое исследование кристалликов с помощью порошкограмм и рентгенограмм вращения вокруг [100], [110] и [111] позволило установить их кубическую объемноцентрированную элементарную ячейку с $a_0 = 7.92 \text{ \AA}$. Пикнометрическое определение удельного веса (4.45) позволило установить, что элементарная ячейка содержит 8 молекул $\text{In}(\text{OH})_3$.

В статье А. Палма (Palm, 1948) описывается получение $\text{In}(\text{OH})_3$ путем добавления хромовокислого калия к раствору хлористого индия. $\text{In}(\text{OH})_3$ образуется в результате гидролиза при кипячении. Представляет интерес тот факт, что в этом случае $\text{In}(\text{OH})_3$ обладала не обычным белым цветом, а была окрашена в желтый цвет благодаря присутствию адсорбированного хромата, хотя ее дебаграмма во всех деталях совпадала с дебаграммой белой гидроокиси индия.

Р. Рой и В. Шефер (Roy, Shafer, 1954) показали, что в системе $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ возможно образование только трех соединений: $\text{In}(\text{OH})_3$, InOOH и In_2O_3 . Авторы установили условия перехода $\text{In}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{InOOH} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$. $\text{In}(\text{OH})_3$ является устойчивой фазой ниже 245° и давления 703 кг/см^2 . При нагревании геля $\text{In}(\text{OH})_3$ в интервале $245 - 435^\circ$ и давлении 703 кг/см^2 в течение 23—30 час. она переходит в InOOH . Выше 435° устойчива только In_2O_3 .

Измерение показателя преломления $\text{In}(\text{OH})_3$ иммерсионным методом дало 1.716 ± 0.01 , т. е. величину, весьма близкую показателю преломления джалиндита.

Структуры InOOH и $\text{In}(\text{OH})_3$, как указывают Р. Рой и В. Шефер, не удается сопоставить со структурами других моногидратов и тригидратов.

В. П. Чалый и С. П. Роженко (1957) исследовали процесс старения гидроокиси индия и влияние на него температуры, времени, среды (в которой находился осадок), химической природы и концентрации соли индия. Установлено, что механизм старения сводится к процессу собирательной раскристаллизации, т. е. увеличению размера частиц $\text{In}(\text{OH})_3$, а не к процессу дегидратации $\text{In}(\text{OH})_3$ с образованием InOOH или In_2O_3 .

Состав джалиндита, как и состав индита, исследовался микроспектральным методом. Анализы минерала показали, что, помимо индия, в его состав постоянно входит железо и нередко небольшое количество кремния, обусловленное примесью кварца. Сера в отличие от индита в джалиндите отсутствует, что хорошо видно на спектрограмме минерала (рис. 5). Количественный микроспектральный анализ позволил установить, что содержание железа в минерале довольно постоянное и отношение $\text{In} : \text{Fe}$ обычно составляет 4 : 1 (табл. 6).

Таблица 5.

Размеры элементарной ячейки $\text{In}(\text{OH})_3$ и джалиндита

Соединение	a (в \AA)	Автор
$\text{In}(\text{OH})_3$	7.90 ± 0.04	Palm, 1948.
»	7.92	Fricke, Seitz, 1947.
»	7.958 ± 0.005	Roy, Shafer, 1954.
Джалиндит	7.95 ± 0.01	Наши данные.

Таблица 6

Результаты количественного микроспектрального анализа джалиндита и эталонных растворов

Объект анализа	In 3039.3 Å			Fe 2755.7 Å			Расчет анализа			
	S _{л.}	S _{ф.}	P	S _{л.}	S _{ф.}	P	элемент	мкг	весовые %	атомное количество
Джалиндит . . .	0.95	0.42	1.44	1.46	0.22	3.68	In	4.36	90.6	0.78
Эталонный раствор 5γ In, 1γ Fe	1.00	0.46	1.48	1.85	0.20	8.34	Fe	0.45	9.4	0.16
То же	1.06	0.48	1.65	1.85	0.20	8.34				
» »	1.20	0.58	1.84	1.80	0.18	7.98				
Среднее	—	—	1.65	—	—	8.22				

Примечание. S_{л.} — плотность почернения линии; S_{ф.} — плотность почернения фона;
 $P = \frac{I_{л.}}{I_{ф.}}$; I_{л.} — интенсивность линии; I_{ф.} — интенсивность фона (Генкин, Королев, 1961).

Для доказательства присутствия в джалиндите гидроксильной группы несколько мельчайших зернышек минерала и синтетической In(OH)₃* помещались в кварцевые тигли и нагревались до 500° в течение 30 мин.¹ Как мы отмечали выше, в системе In₂O₃—H₂O единственным устойчивым соединением в этих условиях является In₂O₃, и поэтому при нагревании джалиндита и синтетической In(OH)₃ должна была произойти их дегидратация и превращение в In₂O₃. Синтетическая In₂O₃ кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа Ia $\bar{3}$, a=10.105 Å (Staritzky, 1956).

Рентгенометрическое изучение зерен джалиндита и синтетической In(OH)₃ после нагревания показало, что они действительно превратились в In₂O₃. Межплоскостные расстояния продуктов нагревания и синтетической In₂O₃ тождественны (табл. 7). Следует лишь отметить, что рентгенограмма нагретого минерала отличается значительно меньшим числом линий, значительно меньшей четкостью их и присутствием линии кварца (d=3.35).

Выяснить, входит ли железо в состав минерала или присутствует в нем в виде тонкодисперсных соединений железа, обуславливающих его желто-бурую окраску, окончательно не удалось. Последнее предположение, на наш взгляд, значительно более вероятно. Действительно, различие ионных радиусов In³⁺ (r_i=0.92 Å) и Fe³⁺ (r_i=0.67 Å) настолько велико, что нельзя предположить замещение в джалиндите In³⁺ на Fe³⁺. Если же такое замещение все же и могло иметь место, оно должно было бы сказаться в уменьшении межплоскостных расстояний и параметра джалиндита. Между тем параметры джалиндита и продуктов его нагревания весьма близки параметрам In(OH)₃ и In₂O₃. Замещение части In³⁺ на Fe²⁺ (r_i=0.83 Å) также мало вероятно, хотя они и обладают более близкими ионными радиусами. Трудно предположить, что в окислительной обстановке, при которой происходило замещение индита джалиндитом, железо могло сохраниться в двухвалентной форме. Следует также отметить, что среди джалиндита нередко наблюдаются мельчайшие выделения, весьма напоминающие гидроокислы железа. Однако отсутствие на дебаеграмме джалиндита линий гетита, лепидокрокита и других минералов указывает на возможность нахождения в нем каких-то других соединений железа.

* Синтетическая In(OH)₃ была любезно предоставлена нам Э. Н. Дейчман.

¹ Нагревание производилось в лаборатории термического анализа ИГЕМ АН СССР.

Таблица 7

Рентгенограммы продуктов нагревания джалиндита и синтетической $\text{In}(\text{OH})_3$

Продукт нагревания джалиндита		Продукт нагревания синтетической $\text{In}(\text{OH})_3$		Синтетическая In_2O_3 (Staritzky, 1956)		
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
		3	7.77			
		3	6.36			
		2	4.11	12	4.11	21f
3	3.35					
2	(3.19)	5	(3.20)			
10	2.91	10	2.92	100	2.91	222
				2	2.69	321
3	2.52	6	2.51	24	2.51	400
		2	2.35	6	2.37	411, 330
				2	2.25	420
1	1.976	1	2.15	7	2.14	332
		5	1.970	13	1.973	510, 431
3	1.776	9	1.787	4	1.843	521
				49	1.780	440
				4	1.729	530, 433
		2	1.682	4	1.677	600, 442
		2	1.635	7	1.634	611, 532
				4	1.593	620
				8	1.552	541
2	1.511	8	1.523	42	1.519	622
		1	1.497	10	1.486	631
		2	1.464	10	1.456	444
				4	1.425	710, 550
				3	1.398	640
1	1.372	1	1.374	4	1.371	721, 633
				2	1.350	642
		1	1.286	6	1.281	732, 651
		1	1.267	6	1.260	800
		2	1.247	7	1.242	811, 741
				3	1.225	820, 644
				2	1.205	653
				2	1.189	822, 660
		2	1.177	6	1.175	831, 750
		5	1.159	14	1.158	662
		5	1.130	9	1.129	840
				8	1.115	910, 833
				2	1.103	842
		2	1.090	5	1.088	921, 761
		3	1.064	5	1.065	930, 851
		2	1.045	4	1.042	932, 763
		4	1.036	9	1.031	844
				4	1.021	941, 853
				2	1.009	10 · 00, 860
		4	0.989	7	0.989	10 · 20, 862

Таким образом, мы приходим к выводу, что железо скорее всего не входит в состав джалиндита, а находится в нем в виде тонкодиспергированных соединений.

Сопоставление оптических свойств (показателя преломления), рентгенометрических данных и состава джалиндита и синтетической $\text{In}(\text{OH})_3$ позволяет говорить о полной аналогии этих соединений. Формула джалиндита поэтому может быть представлена как $\text{In}(\text{OH})_3$.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНДИТА И ДЖАЛИНДИТА

Кристаллические зерна индита и замещающего его джалиндита чаще всего встречаются среди кварца (рис. 3), выполняющего промежутки между концентрическизональными почковидными агрегатами касситерита. Для установления времени возникновения индита в процессе рудообразования большое значение имеет выяснение взаимоотношений касситерита и кварца.

Почковидные агрегаты касситерита сложены зонами различной окраски. В центральной части их, как правило, располагается черный касситерит. Затем следует неравномерно, но постоянно развитая серая зона и, наконец, периферическая часть состоит из светлого касситерита, включающего местами несколько темных тонких зон. Во многих почках касситерита наблюдаются рассекающие их тонкие прожилки кварца, отходящие от кварцевой массы между почками (рис. 7). Широко развиты также прожилки, следующие вдоль границ отдельных зон зонального касситерита.

С проникновением кварцевых прожилков в касситеритовые почки связано широко распространенное явление разъедания касситерита кварцем. Это явление удается проследить и макроскопически на полированных штуфах руд по изменению окраски черных зон касситерита с превращением их в зоны серого цвета. В шлифах такие обесцвеченные участки характеризуются присутствием многочисленных выделений и тонких прожилков кварца. На рис. 7 и рис. 8 показана полоска кварца, образовавшаяся на месте касситерита, мельчайшие остатки которого местами видны в кварце. Наблюдается также разъедание центральных частей почек касситерита с сохранением лишь отдельных концентрических зонок (рис. 9).

Интересно, что индит, нередко встречающийся и в касситеритовых почках, располагается как раз в участках их разъедания кварцем (рис. 8 и 9). В периферических светлых зонах касситерита индит наблюдается по трещинкам в касситерите (рис. 10).

Приведенные выше взаимоотношения касситерита, кварца и индита несомненно свидетельствуют о том, что кварц и индит, по сравнению с касситеритом, принадлежат к более поздней парагенетической ассоциации. Следует указать, что к этой же ассоциации относятся, по-видимому, и некоторые сульфиды, редко встречающиеся в виде мельчайших выделений. К их числу относятся арсенопирит, представленный в шлифах мельчайшими кристалликами с ромбическими сечениями; халькопирит, образующий точечные выделения в участках разъедания кварцем черного касситерита, и наблюдающийся в кварце пирит.

В кварцевых прожилках были встречены также желтые прозрачные кристаллики минерала, который, по данным рентгеновского анализа (основные межплоскостные расстояния: 3.36, 3.05, 2.99, 2.10, 1.576, 1.550, 1.211, 1.200) и микроспектральным исследованиям (обнаружены линии свинца и мышьяка), оказался миметезитом.

Условия нахождения индита в рудах позволяют высказать предположения и об особенностях его образования.

Данные химических анализов различно окрашенных зон касситерита (Комарова, Новоросова, 1959) показывают (табл. 8), что в черном касситерите в значительных количествах содержится индий, который не удается

Таблица 8

Химические анализы концентрическизонального касситерита, по данным
Г. Н. Комаровой и Л. Е. Новоросовой (1959) (в вес. %)

Элементы	Черные зоны	Желто-серые зоны	Элементы	Черные зоны	Желто-серые зоны
Sn	69.63	73.44	As	3.19	0.12
{ общее содержание в нерастворимом в концентрированной H ₂ SO ₄ остатке	1.11	1.35	S (общ.)	0.62	0.21
	1.072	0.04	H ₂ O [±]	0.69	0.44
{ в растворе концентрированной H ₂ SO ₄ , уд. вес 1.84 в растворе разбавленной H ₂ SO ₄ (1:3)	0.021	Нет	Zn	0.50	0.24
	0.017	1.31	Pb	0.095	Следы
			Cu	0.38	Следы
			Bi	0.003	0.0011
			MnO	0.39	1.24
			Fe ₂ O ₃	1.41	0.93
			Al ₂ O ₃	1.28	1.38
			SiO ₂	3.48	1.39
			Sb	Следы	Нет

извлечь даже при обработке касситерита горячей концентрированной H₂SO₄. Между тем, при обработке серной кислотой серых и желтых зон почти весь индий переходит в раствор (табл. 8). При просмотре под микроскопом с самыми большими увеличениями в черных зонах кассите-



Рис. 10. Зерна индита и замещающего его джалиндита располагаются по трещинкам в касситерите. (Полированный шлиф, снято в косом свете).

рита, не разъеденных кварцем, не удалось обнаружить никаких включений.

Эти данные могут быть объяснены тем, что в черном касситерите индий находится в виде неразличимых под микроскопом тонкодисперсных минералов индия (Комарова, Новоросова, 1959). При разьедании черного касситерита кварцем индий извлекался из касситерита и входил в состав индита, кристаллизовавшегося среди кварца в серых и желтых зонах касситерита и между его агрегатами. Присутствием индита и заме-

пашающего его джалиндита обусловлен переход индия в раствор при обработке желто-серых зон касситерита серной кислотой.

Растворы, производившие разъедание касситерита, содержали не только кремнезем, но и серу, о чем, помимо индита, свидетельствует присутствие упоминавшихся выше сульфидов.

Следует отметить, что возможность нахождения индиевых минералов при разложении минералов, содержащих индий в виде изоморфной примеси, нами указывалась и ранее (Бетехтин и др., 1958). Мы отмечали, что «при изучении явлений разложения минералов, содержащих в виде изоморфной примеси редкие элементы, которые до сих пор не были обнаружены в природе в виде самостоятельных минералов, среди продуктов разложения могут быть установлены новые минералы редких элементов. Не исключена, например, возможность того, что самостоятельный минерал индия, нередко присутствующего в виде изоморфной примеси в некоторых минералах свинцово-цинковых и сульфидно-касситеритовых месторождений, следует искать среди продуктов разложения этих минералов (например, сульфостаннатов)» (стр. 258).

Недавно был описан интересный случай возникновения нового минерала высокоцита (Pd, Ni)S и линнеита Co_3S_4 при разложении пентландита за счет содержащейся в нем изоморфной примеси палладия и кобальта (Генкин, Звягинцев, 1962). Весьма интересно, что установленный недавно в Джезказганском месторождении первый ренийевый минерал (Поплавко и др., 1962) образуется также при извлечении рения поздними растворами из более ранних сульфидов.

Возникновение индита в Джалиндинском месторождении при разъедании индийсодержащего касситерита еще раз подтверждает вывод о том, что разложение и разъедание минералов, содержащих редкие элементы при определенных условиях, могут стать важным процессом фиксации редких элементов, приводящим к появлению новых минералов этих элементов.

Джалиндит, встречающийся в рудах только как минерал, замещающий индит, возникает уже как вторичный минерал в гипергенных условиях.

Полированные шлифы с зернами индита и джалиндита переданы в Минералогический музей Академии наук СССР и в Горный музей Ленинградского горного института.

Литература

- Бетехтин А. Г., А. Д. Генкин, А. А. Филимонова, Т. Н. Шадлуи. (1958). Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат.
- Блешинский С. В., В. Ф. Абрамова. (1958). Химия индия.
- Генкин А. Д., О. Е. Звягинцев. (1962). Высоцит — новый сульфид палладия и никеля. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 91, вып. 6.
- Генкин А. Д., Н. В. Королев. (1961). К методике определения небольших зерен минералов в рудах. Геолог. рудн. месторожд., № 5.
- Иванов В. В., В. Ю. Волгин. (1960). Новые данные о природных концентрациях индия. Докл. АН СССР, т. 130, № 2.
- Иванов В. В., А. А. Розбианская. (1961). Геохимия индия в касситерит-силикатно-сульфидных рудах. Геохим., № 1.
- Ицксон Г. В., Д. В. Рундквист и др. (1959). Оловорудные месторождения Малого Хингана. Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 27.
- Ицксон М. И., А. К. Русанов. (1946а). Индий в оловорудных месторождениях Дальнего Востока. Докл. АН СССР, т. 53, № 7.
- Ицксон М. И., А. К. Русанов. (1946б). Элементы-примеси в касситеритах месторождений Дальнего Востока. Изв. АН СССР, сер. геолог., № 5.
- Комарова Г. Н. (1959). О морфологических особенностях выделений касситерита из Джалиндинского месторождения на Малом Хингане. Геолог. рудн. месторожд., № 2.
- Комарова Г. Н., Л. Е. Новорова. (1959). О поведении олова и индия в коллоидных агрегатах касситерита из Джалиндинского месторождения на Малом Хингане. Геохим., № 8.

- Поплавко Е. М., И. Д. Марчукова, С. Ш. Зак. (1962). Ренийный минерал в рудах Джекказганского месторождения. Докл. АН СССР, т. 146, № 2.
- Проконенко Н. М. (1941). Основные этапы в истории индия в земной коре. Докл. АН СССР, т. 31, № 9.
- Чалый В. П., С. П. Роженко. (1957). Изучение кинетики и механизма старения гидроокисей металлов. I. Рентгенографическое исследование гидроокиси индия. Журн. неорг. хим., т. 2, вып. 9.
- Anderson J. S. (1953). Observations on the geochemistry of indium. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 4, № 5.
- Barth T. F. W., E. Posnjak. (1932). Spinel structures: with and without variate atom equipoints. *Zeitschr. Kristallogr.*, A82, стр. 325.
- Fricke R., A. Seitz. (1947). Kristalline Hydroxide des Indiums und Scandiums. *Zeitschr. anorg. Chem.*, Bd. 255, H. 1—3, стр. 13—15.
- Hahn H., W. Klingler. (1950). Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. I. Über die Kristallstruktur einiger ternärer Sulfide, die sich vom Indium (III) — sulfid ableiten. *Zeitschr. anorg. und allgem. Chemie.*, Bd. 263, H. 4, стр. 177—190.
- Milligan W. O., H. B. Weiser. (1937). X-ray studies on the hydrous oxides. VIII. Gallium, indium and thallic oxides. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 59, стр. 1670.
- Palm A. (1948). X-ray diffraction analysis of indium hydroxide and «indium chromate». *J. Phys. Colloid. Chem.*, v. 52, № 6, стр. 959—961.
- Roy R., M. W. Shafer. (1954). Phases present and phase equilibrium in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem.*, v. 58, стр. 372.
- Shaw D. M. (1952). The Geochemistry of indium. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 2, № 3.
- Staritzky E. (1956). Indium sesquioxide, In_2O_3 . *Analytical Chem.*, v. 28, № 4, стр. 553.
- Weiser H. B., W. O. Milligan. (1936). The constitution of hydrous oxide sols from x-ray diffraction studies. *J. Phys. Chem.*, v. 40, стр. 1—4.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ)
АН СССР, Москва.