

А. Д. ГЕНКИН, М. Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ

О НАХОДКЕ ПИРСЕИТА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ СОКОЛЬНОЕ (РУДНЫЙ АЛТАЙ)

Пирсеит — $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$ является весьма редким минералом, обнаруженным в нескольких месторождениях серебряных руд («Минералы», 1960). В месторождениях Советского Союза до настоящего времени он не был встречен. Согласно литературным данным (Рамдор, 1962), по своим оптическим свойствам под микроскопом он не отличим от другой сульфосоли серебра — полибазита $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$. П. Рамдор (1962) указывает, что пирсеит и полибазит, должно быть, образуют неограниченный ряд твердых растворов. Однако М. Пикок и Л. Берри (Peacock, Berry, 1947) с помощью рентгеновского изучения кристаллов полибазита и пирсеита показали, что эти минералы не являются изоструктурными, поскольку размеры элементарной ячейки полибазита оказываются постоянно удвоенными по сравнению с размерами ячейки пирсеита. В результате исследований, проведенных в последнее время К. Фронделем (Frondel, 1963), было выявлено существование двух серий твердых растворов: пирсеит — стибипирсеитовой и полибазит-арсенполибазитовой с размерами элементарной ячейки: $a \sim 13 \text{ \AA}$, $b \sim 7,4$, $c \sim 12$, $\beta = 90^\circ$ для членов первой серии и $a \sim 26 \text{ \AA}$, $b \sim 15$, $c \sim 24$, $\beta = 90^\circ$ для второй.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ПИРСЕИТА

Пирсеит был обнаружен А. Д. Генкиным в 1939 г. в Иннокентьевской линзе Сокольного месторождения на Рудном Алтае. Месторождение Сокольное (Вейц и др., 1957) залегает в эффузивных породах под экранярующей поверхностью глинистых и известково-глинистых сланцев с прослоями известняков. Нижние горизонты сланцев, обогащенные рудной вкрапленностью, сменяются гидротермально измененными породами, представленными в основном микрокварцитами. Помимо окварцевания в породах широко развита серицитизация, карбонатизация, баритизация и в меньшей степени хлоритизация. Рудные залежи, сложенные сфалеритом, галенитом и пиритом, приурочены как к микрокварцитам, так и к интенсивно серицитизированным породам, так называемым «серицитолитам».

В лежачем боку Иннокентьевской линзы в серицитовой породе были встречены рудные прожилки мощностью от 0,1 до 1,0 см. Благодаря мягкости заключающей их породы, они легко отделялись от нее. Главным

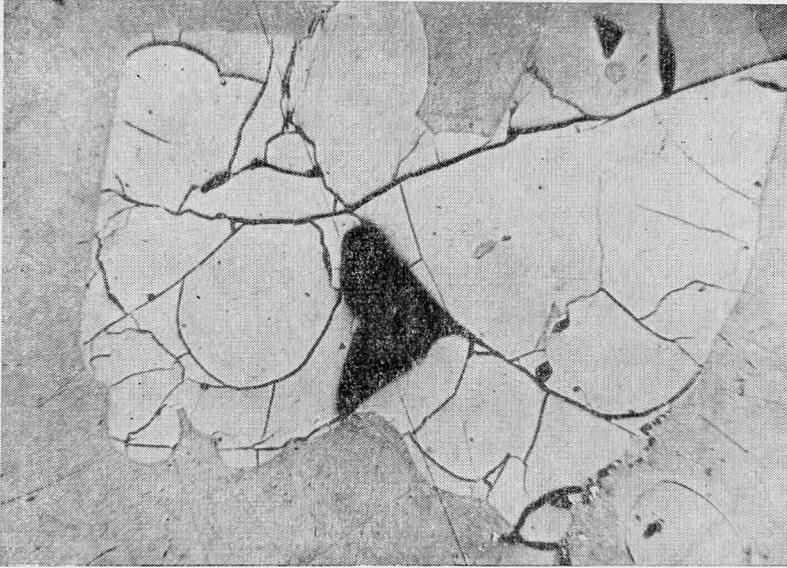


Рис. 1. Агрегат зерен пирсеита (белое) среди акантита (светло-серое). В пирсеите видны характерные трещины. Мельчайшие ярко-белые точечные выделения — самородное серебро. Полированный шлиф. $\times 90$.

рудным минералом прожилков, составляющим около 80% их объема, является акантит. Постоянно присутствует в них пирит, образующий хорошо ограненные кристаллы. Макроскопически наблюдаются также халькопирит, сфалерит, галенит и самородное серебро, выделяющиеся по залбандам прожилков. В одном из прожилков был обнаружен кристалл электрума. Нерудные минералы — кварц, серицит и хлорит — встречаются в незначительных количествах.

При микроскопическом наблюдении, помимо перечисленных выше минералов, был найден пирсеит, образующий агрегаты и отдельные зерна среди акантита (рис. 1). В полированных шлифах в отраженном свете пирсеит серовато-белого цвета со слабым сиреневато-фиолетовым оттенком. Отражательная способность его заметно выше, чем у сфалерита, и немного выше, чем у окружающего его акантита. Величина отражательной способности пирсеита была измерена на спектрофотоэлектрической установке А. Д. Ракчеева (геологический факультет МГУ) с использованием в качестве эталона пирита (Ракчеев, 1964). Для определения отражательной способности пирсеита было выбрано зерно удлиненной формы с прямым погасанием. В связи с тем, что минерал обладает двуотражением, замеры производились в двух положениях зерна, в результате чего были получены величины максимальной (Rg') и минимальной (Rp') отражательной способности. Результаты замеров и сравнение их с литературными данными приведены в табл. 1, а кривые дисперсии отражательной способности — на рис. 2.

Кроме указанных нами данных И. Грея и А. Милмана (Gray, Millman, 1962), в литературе приводятся и другие значения отражательной способности для пирсеита, полученные фотоэлектрическим способом для белого плоскополяризованного света в воздухе (вычисленные по пиритовому эталону, для которого R принималось равным 54,5%). Так, например, Мозес (Moses, 1936) указывает для пирсеита $R = 31,6\%$, Р. Фолинсби (Folinsee, 1949) — 30,2%. С. Бови и К. Тейлор (1959) — 30,1%. Эти значения

Таблица 1

Данные по дисперсии отражательной способности пирсита

Длина волны λ , мкм	Отражательная способность, %			
	Пирсит из месторождения Сокольное		Данные И. Грея и А. Милмана* (Gray, Millman, 1961)	
	Rg'	Rp'	R ₁	R ₂
700	—	—	29,4	29,5
670	36,0	23,0		
640	38,0	26,5		
608	35,0	26,0		
600	—	—	30,7	31,3
579	35,0	27,0		
575	—	—	35,4	35,4
550	34,0	28,0		
527	33,3	28,3		
520	—	—	35,4	36,7
496	34,5	29,0		
489	33,6	29,0		
472	32,0	28,5		
470	—	—	35,1	36,0
460	34,0	28,0		
450	35,0	30,0		

* R₁ и R₂ — значения отражательной способности для двух неориентированных зерен.

отражательной способности пирсита для белого света несколько отличаются от величин, приведенных в табл. 1. Такие расхождения, по-видимому, обусловлены различной ориентировкой измеряемых зерен и неодинаковыми условиями, при которых проводились замеры.

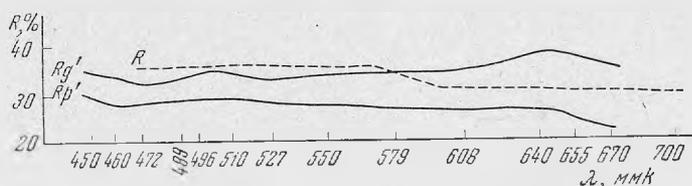


Рис. 2. Кривые дисперсии отражательной способности пирсита. Сплошные линии — кривые пирсита из Сокольного месторождения, пунктиром показана кривая дисперсии пирсита по данным И. Грея и А. Милмана

В последние годы в ряде работ Е. Камерона (Cameron, 1961₁, 1961₂) было обращено внимание на наличие такого важного свойства у анизотропных минералов, как угол вращения — $\Delta\gamma$. Значения угла вращения являются дополнительным диагностическим признаком. Для изученного нами пирсита А. Д. Рагчеевым была измерена дисперсия видимого угла вращения ($\Delta\gamma$). Как это видно на рис. 3, максимальный видимый угол вращения $2,2^\circ$ получен для длины волны 527 мкм. В крайних областях спектра он уменьшается до $0,5-1^\circ$. Сопоставление данных дисперсии видимого угла вращения пирсита из Сокольного месторождения с данными для пирсита, приведенными в работе Е. Камерона (Cameron, 1961₁)

(рис. 3), показывает их близость, хотя по данным Е. Камерона отмечается небольшое смещение максимума в сторону длин волн 546—589 м.мк.

Интересно отметить, что при сравнении кривых дисперсии отражательной способности и видимого угла вращения (рис. 2 и 3) выявляется, что в одних и тех же областях спектра (527—550 м.мк) минимальной отражательной способности пирсита — 33,3—34% соответствует максимальный видимый угол вращения $2,2^\circ$. И наоборот, значения угла вращения уменьшаются в областях максимальной отражательной способности минерала.

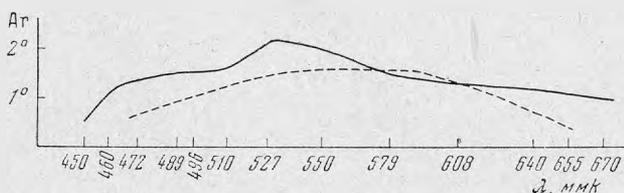


Рис. 3. Кривые дисперсии угла вращения пирсита. Сплошная линия — кривая для пирсита из Сокольного месторождения; пунктирная линия — кривая для пирсита по данным Е. Камерона (Cameron, 1961)

Как было отмечено выше, пирсeit обладает слабым двуотражением, которое при наблюдении в воздухе почти незаметно. В иммерсии двуотражение более четкое, наблюдается изменение окраски минерала от серовато-белой с желтоватым оттенком до розовато-сиреневой. Изменение оттенка минерала, по-видимому, соответствует двум слабым максимумам на кривой дисперсии отражательной способности пирсита (рис. 2). Пирсeit сильно анизотропен, цветные эффекты анизотропии при неполностью скрещенных николях меняются от желтовато-зеленоватых до фиолетовых и при полностью скрещенных николях — от серо-зеленых до коричневых. Внутренние рефлексии не наблюдались ни в воздухе, ни в иммерсии.

Под действием HNO_3 (1 : 1), HCl (1 : 1), FeCl_3 , KOH пирсeit не трогается, от KCN возникает заметное почернение.

Пирсeit принадлежит к группе мягких и хрупких минералов. В связи с этим в нем постоянно наблюдаются многочисленные трещинки (рис. 1), отсутствующие в окружающем его ковком акантите. Относительный рельеф пирсита несколько выше, чем у акангита, и заметно ниже по сравнению со сфалеритом и халькопиритом. На микротвердометре ПМТ-3 в ИГЕМ АН СССР (прибор тарирован Н. Н. Мозговой по каменной соли) была измерена микротвердость пирсита. Из десяти вдавливаний, произведенных методом Викерса и давших прекрасные отпечатки алмазной пирамиды, было получено среднее значение $H = 127 \text{ кг/мм}^2$ при нагрузке в 20 г. Полученные данные довольно хорошо согласуются с величинами микротвердости пирсита, указанными в литературе (Бови, Тейлор, 1959; Robertson, 1964).

Исследование состава описываемого минерала производилось с помощью микроспектрального и полуколичественного спектрального анализов¹. Качественный микроспектральный анализ показал присутствие в минерале серебра, меди, мышьяка, сурьмы и серы. Для количественного определения отношения $\text{Ag} : \text{Cu}$ небольшое зерно пирсита, извлеченное из полированного шлифа, наносилось на алюминиевую пластинку,

¹ Микроспектральный анализ выполнен И. В. Муравьевой в минераграфической лаборатории ИГЕМ АН СССР, полуколичественный спектральный анализ выполнен А. С. Дудыкиной в спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР.

а на другие алюминиевые пластинки наносились капли эталонных растворов с известным отношением $Ag : Cu$. Затем зерно минерала и осадки выпаренных капель эталонных растворов сжигались на микроспектральной установке. Фотометрирование спектров позволило установить, что отношение $Ag : Cu$ в минерале составляет 3:1. Такое низкое отношение $Ag : Cu$ или такое большое содержание меди, как показывают литературные данные («Минералы», 1960; Frondel, 1963), характерны для пирсеитов с небольшим содержанием сурьмы. Проведенное аналогичным образом, но на медных пластинках, определение отношения $As : Sb$ показало значительное преобладание мышьяка над сурьмой.

Полуколичественным спектральным анализом в минерале установлены: $Ag > 10\%$, $Cu > 10\%$, $As \sim 5\%$, $Sb \sim 2\%$, а в качестве примесей: $Ti - 0,0n\%$; $Si - 0,0n\%$; $Fe - 0,0n\%$; $Mg \sim 0,1\%$; $Al - 0,0n\%$; $Ca - 0,00n\%$.

Приведенные данные позволяют относить описываемый минерал к пирсеиту с небольшим содержанием сурьмы.

Наиболее точные данные, однозначно подтверждающие отнесение описываемого минерала к пирсеиту, удалось получить при его рентгенометрическом исследовании¹. Результаты последнего, приведенные в табл. 2, показывают почти полное тождество рентгенограммы пирсеита из Сокольного месторождения с рентгенограммами пирсеитов из месторождений Силвер (Монтана) и Аспен (Колорадо). Сопоставление с рентгенограммой полибазита, также приведенной в табл. 2, позволяет установить определенные различия рентгенограмм этих минералов.

К. Фрондель (Frondel, 1963) суммировал в виде таблицы (табл. 3) рентгенометрические данные, характерные для пирсеита и полибазита и дающие возможность легко различать эти минералы. Наиболее важными отличиями являются: 1) одинаковая интенсивность отражения $\{22\bar{4}4\}$ и $\{40\bar{4}4\}$ у полибазита и обычно более слабая интенсивность $\{11\bar{2}2\}$ по сравнению с $\{20\bar{2}2\}$ у пирсеита; 2) отсутствие у пирсеита интенсивного и четкого отражения $\{31\bar{4}6\}$ $\{3\bar{2}54\}$, характерного для полибазита.

К. Фрондель установил, что сходные с полибазитом рентгенограммы характерны и для тех его разновидностей, в которых по данным химических анализов мышьяк преобладает над сурьмой. С другой стороны, одинаковые рентгенограммы дают пирсеит и его разновидности с преобладанием сурьмы. В связи с этим он приходит к выводу, что пирсеит и полибазит в действительности являются членами двух различных серий твердых растворов. В каждой серии, по-видимому, имеет место полное взаимное замещение мышьяка и сурьмы. По его мнению, название полибазит в его первоначальном смысле следует сохранить для разновидностей с $Sb > As$ (в атомных процентах), а новое название арсенполибазит применять для разновидностей с $As > Sb$ (в атомных процентах). Аналогичным образом к пирсеиту и новой разновидности—стибиопирсеиту следует относить минералы другой серии, размеры элементарной ячейки которых в два раза меньше.

К. Фрондель отмечает, что эти изоморфные серии сходны с сериями энаргит-стибиоэнаргит и люцит-фаматинит.

На основании полученных нами данных о составе исследованного минерала и рентгенограммы, весьма близкой к рентгенограмме пирсеита из месторождения Аспен, Колорадо, содержащего лишь 0,18 вес. % сурьмы (Reasock, Berry, 1947), описываемый минерал из Сокольного месторождения следует относить именно к пирсеиту, а не к стибиопирсеиту.

¹ Рентгенограмма пирсеита снята Г. В. Басовой на установке УРС-55 в камере РКД, Д-57,3, излучение FeK_{α} .

Таблица 2

Результаты рентгенометрического анализа пирсита из месторождений Сокольное, Силвер (Монтана) и Аспен (Колорадо) и полибазита из месторождения Кили (Онтарио)

Пирсит						Полибазит			
Сокольное		Силвер		Аспен		hkil	Кили		hkil
		Berrу, Thompson (1962)					Berrу, Thompson (1962)		
I	d _α	I	d _α	I	d _α		I	d _α	
5	3,09	5	3,11	1	3,11	1122 2021	1/2	3,28	4040
				2	3,05		9	3,19	2244
10	2,98	10	3,00	10	2,97	0004	10	3,00	{ 3250 0008
10	2,83	9	2,84	9	2,80	2022	8	2,88	{ 4044 4150
							1/2	2,77	1128
4	2,48	4	2,50	6	2,47	2023	5	2,70	{ 3146 3254
							6	2,53	{ 4046 3360
3	2,37	3	2,37	5	2,34	2431	4	2,42	4262
3	2,30	5	2,33	6	2,30	1122	2	2,34	2248
3	2,17	3	2,19	3	2,17	2024	2	2,21	4048
1	2,12	1/2	2,15	1/2	2,11	3030	1/2	2,15	{ 21310 4370
		2	2,10	1	2,08	3031	2	2,11	{ 6062 4372
1	2,06	2	2,07	2	2,04	2433	1	2,07	{ 3258 4266
4	2,00	4	2,01	5	1,994	{ 1125 3032	3	2,02	{ 5272 4158
							1/2	1,997	{ 5166 22410
1	1,890	1	1,914	1	1,899	{ 2025 1016	1	1,933	{ 4374 5274
		1/2	1,884	2	1,859		{ 6172 40410		
4	1,836	5	1,852	6	1,828	2240	6	1,892	{ 3368 11212
		1/2	1,824	1/2	1,804		2241	1/2	1,859
								1,791	{ 6174 5276
								1,743	{ 6282 5384 6176 4378 31412 6284

Таблица 2 (окончание)

Пирсеит						Полябит					
Сокольное		Силвер		Аспен		hkil	Кили		hkil		
		Berry, Thompson (1962)					Berry, Thompson (1962)				
I	d _α	I	d _α	I	d _α		I	d _α			
3	1,683	3	1,698	3	1,678	2026 3142	3	1,707	{ 40412 4486 00014		
			1/2		1,678					1/2	1,656
		1/2	1,570	1/2	1,561	2244	2	1,658	{ 32512 6178 5492		
			1/2	1,547	1/2	1,526	{ 4042 2136	1	1,554	{ 8032 43710 4488 22414 6288 42812	
2	1,500	1	1,492	2	1,495	{ 2027 0008	4	1,517	{ 51612 40414 00016		
1	1,458	1	1,463	1	1,467		1	1,488			
2	1,408	1	1,440	1	1,397		2	1,435			
				1/2	1,372						
				1	1,358	1	1,349		1	1,363	
				1/2	1,321	1/2	1,278		1	1,342	
2	1,244	1	1,252	1	1,237		1/2	1,228			
				1	1,220		1	1,212			
2	1,203			1	1,193		1/2	1,182			
1	1,181			1	1,172		1/2	1,173			
				1	1,160		1/2	1,157			
				1/2	1,142		1/2	1,157			
				1/2	1,131		1	1,130			
				1	1,084		1	1,094			
1	1,065			1/2	1,069		1	1,072			
1	1,047			1/2	1,055						
1	1,022			1/2	1,024						

ВЗАИМОТНОШЕНИЯ ПИРСЕИТА С ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ

Пирсеит, наряду со сфалеритом и пиритом, относится к наиболее ранним минералам акантитовых прожилков. Чаще всего пирсеит встречается среди акантита, образуя аллотриоморфнозернистые агрегаты или отдельные идиоморфные зерна. Размер его зерен от 0,01 до 1,0 мм. Характерной особенностью агрегатов и отдельных зерен пирсеита является повсеместно проявленная их трещиноватость. В некоторых участках прожилков наблюдаются явления катаклаза агрегатов пирсеита.

Таблица 3
Рентгенометрические данные, характерные для пирсеита
и полибазита

Интервалы меж- плоскостных расстояний (А)	Относительные интенсивности	Полибазит, арсенполиба- зит	Пирсеит, стибно- пирсеит
		<i>hkl</i>	<i>hkl</i>
3,18—3,05	50—90	2244	4122
2,99—2,95	100	0008	0004
2,90—2,86	85—40	3252	Отсутствует
2,87—2,78	80	4044	2022
2,77—2,73	15	4128	Отсутствует
2,69—2,64	60	3146	Отсутствует
		3254	
2,56—2,53	15	4154	Отсутствует
2,52—2,47	45	4046	2023
2,42—2,34	20—30	4262	2131
2,33—2,30	40—20	2248	1124
2,20—2,16	25	4048	2024

Сфалерит и пирит представлены среди акантита хорошо образованными кристаллами, размер которых у сфалерита достигает 5—6 мм, а у пирита 10 мм. Местами кристаллы сфалерита разъедены акантитом. Наблюдаются также нарушенные кристаллы сфалерита, отдельные части которых сдвинуты вдоль параллельных трещин, что хорошо заметно по смещению двойниковых индивидов сфалерита, выявляемых при травлении в парах царской водки. Особенно интенсивному дроблению подвергаются кристаллы пирита, которые иногда превращаются в агрегат мелких остроугольных обломков, цементируемых акантитом (рис. 4).

Четких возрастных взаимоотношений пирсеита со сфалеритом и пиритом установить не удается, но тот факт, что для всех этих минералов характерно явление катаклаза, свидетельствует о их принадлежности к ранней ассоциации.

Халькопирит, акантит и галенит, встречающийся в очень небольших количествах, принадлежат уже к более поздней ассоциации, причем халькопирит выделяется раньше акантита и галенита. В участках раздробленного пирита в акантите наблюдаются иногда хорошо образованные ненарушенные кристаллы халькопирита (рис. 5), что подтверждает его возникновение после катаклаза пирита, сфалерита и пирсеита.

Одним из самых поздних минералов в описываемой ассоциации является акантит, который разъедает пирсеит, сфалерит, пирит и халькопирит, образует в них прожилки. Большой интерес представляет внутреннее строение агрегатов акантита, выявляющееся благодаря его анизотропии. В скрещенных николях в акантите постоянно наблюдается своеобразное двойниковое строение, причем пластинчатые двойниковые индивиды акантита обладают необычной формой. Иногда встречаются и более правильные полисинтетические двойники (рис. 6). Такое строение акантита обусловлено превращением кубического аргентита в моноклинный акантит, происходящим при понижении температуры до 179°C (Рамдор, 1962). Следует отметить, что в детальной сводке по минералогии полиметаллических месторождений Рудного Алтая (Вейц и др., 1957) акантит указывается

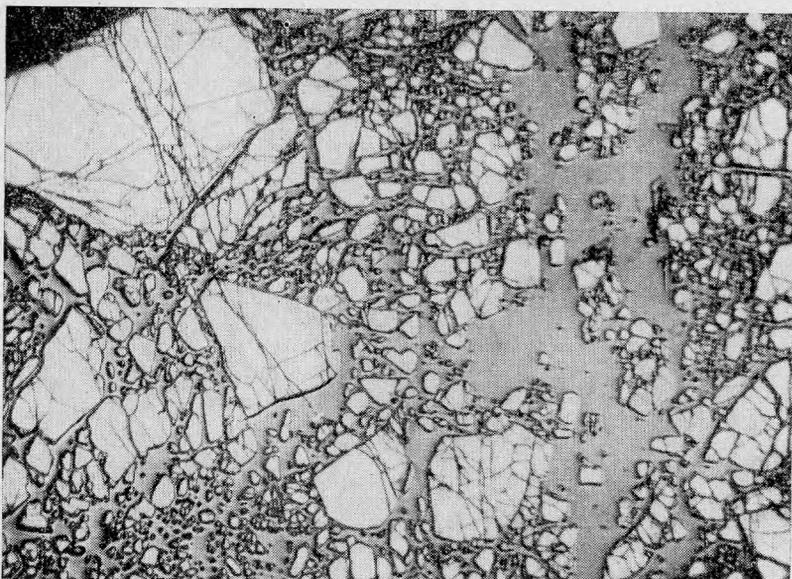


Рис. 4. Катакластическая структура пирита (белое), обломки которого цементируются акантитом (серое). Полированный шлиф. $\times 50$

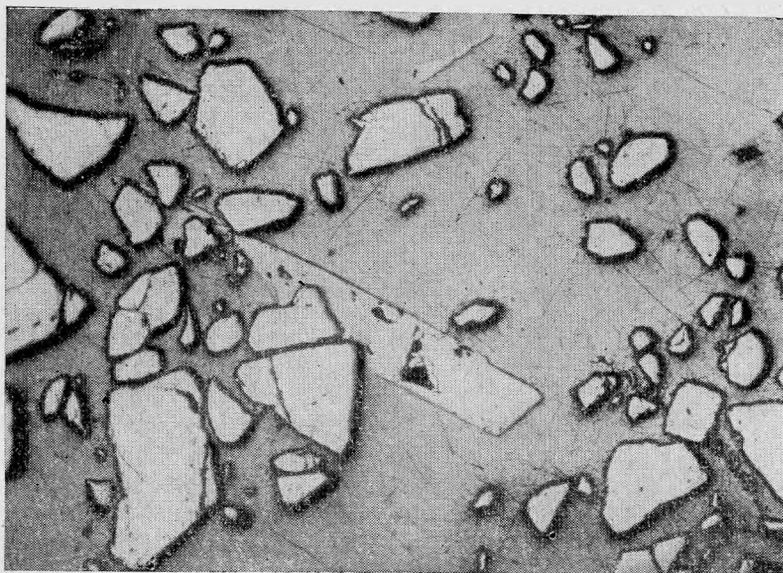


Рис. 5. Кристаллическое зерно халькопирита (светло-серое) удлиненной формы и обломки пирита (белое) среди акантита (серое). Полированный шлиф. $\times 90$

как гипергенный минерал, встречающийся лишь в зоне вторичного сульфидного обогащения.

Факт совместного нахождения акантита с галенитом и халькопиритом и особенности внутреннего строения его агрегатов безусловно указывают на его гипогенное происхождение.



Рис. 6. Полисинтетические двойники превращения (светлые и темные полосы) в акантите. Полированный шлиф. Снято в скрещенных николях. $\times 165$



Рис. 7. Ветвящиеся прожилки самородного серебра (белое) в акантите (серое). Полированный шлиф. $\times 90$

Самым поздним минералом акантитовых прожилков является самородное серебро, обычно располагающееся по их зальбандам и нарастающее в виде тонкой (0,1—1 мм) корочки на акантит. Широко развиты также нитевидные формы выделения самородного серебра. В полированных

шлифах оно замещает акантит, проникая в него в виде прожилков (рис. 7). Тончайшие прожилочки самородного серебра наблюдаются и среди агрегатов зерен пирсеита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акантитовые прожилки Сокольного месторождения, в которых был обнаружен пирсеит, представляют собой гипогенные образования, возникшие в поздний период формирования свинцово-цинковых руд месторождения. Пирсеит, совместно со сфалеритом и пиритом, относится к ранней минеральной ассоциации, отделенной от минералов более поздней ассоциации явлениями внутрирудного дробления.

Имеющиеся литературные данные (Fron del, 1963), а также наши исследования показывают, что диагностика минералов пирсеит-стибио-пирсеитовой и полибазит-арсенполибазитовой серий не может быть осуществлена без данных об их составе и без детального рентгенометрического изучения. В связи с этим следует подвергнуть дополнительному исследованию те минералы, которые были ранее отнесены к полибазиту лишь на основании преобладания в них сурьмы над мышьяком. ■

ЛИТЕРАТУРА

- Б о в и С., Т е й л о р К. Определитель рудных минералов.— Труды 2-й Междунар. конфер. по мирному использованию атомной энергии. Геология атомного сырья, 1959.
- В е й ц Б. И. и др. Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая, т. I, 1957; т. III, 1959.
- Минералы. Справочник, т. I. Изд-во АН СССР, 1960.
- Р а к ч е е в А. Д. К методике получения эталонных значений отражательной способности рудных минералов.— Геология рудных месторождений, 1964, № 1.
- Р а м д о р П. Рудные минералы и их срastания. ИЛ, 1962.
- B e r r y L. G., T h o m p s o n R. M. X-ray powder data for ore minerals.— Geol. Soc. Amer., 1962.
- C a m e r o n E. N. Ore microscopy.— J. Wiley & Sons, Inc., 1961.
- C a m e r o n E. N., D a v i s J. H., G u i l b e r t J. M., L a r s o n L. T., M a n c u s o J. J., S o r e m R. K. Rotation properties of certain anisotropic ore minerals.— Econ. Geol., 1961, 56, № 3.
- F o l i n s b e e R. E. Determination of reflectivity of the ore minerals.— Econ. Geol., 1949, 44, № 5.
- F r o n d e l C l. Isodimorphism of the polybasite and pearceite series.— Amer. Miner., 1963, 48, N 5—6.
- G r a y I. M., M i l l m a n A. P. Reflection characteristic of ore minerals.— Econ. Geol., 1962, 57, N 3.
- M o s e s J. H. The identification of opaque minerals by their reflecting power as measured photoelectrically. Harvard Univ., 1936.
- P e a s o c k M. A., B e r r y L. G. Studies of mineral sulpho-salts: XIII — Polybasite and pearceite.— Mineral. Mag., 1947, 28, N 196.
- R o b e r t s o n F. Knoop hardness numbers for 127 opaque minerals.— The Geol. Soc. Amer. Bull., 1961, 72, N 4.