

О. Л. СВЕШНИКОВА, А. Д. РАКЧЕЕВ

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ  
ПРУСТИТА И ПИРАРГИРИТА

Красные серебряные руды, прустит ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) и пираргирит ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), хотя и являются наиболее распространенными в природе минералами серебра, до настоящего времени изучены недостаточно. Несмотря на то, что те или иные сведения о прустите и пираргирите имеются почти в каждой работе, посвященной минералогии серебряных и полиметаллических месторождений, до сих пор наиболее детальными исследованиями этой группы минералов в целом являются работы Майерса, выполненные им на материале из коллекции Британского музея (Miers, 1887, 1888).

Наиболее интересным в изучении красных серебряных руд является, на наш взгляд, вопрос о составе этих минералов и возможности изоморфизма между Sb и As. Недавними исследованиями Тоулмина (Toulmin, 1963) доказано, что синтетические прустит и пираргирит образуют непрерывный ряд твердых растворов при температуре  $300^\circ\text{C}$  и выше. В природных красных серебряных рудах не было известно представителей промежуточного состава, что дает основание предполагать существование разрыва в смесимости прустита и пираргирита при низких температурах, хотя существование такого разрыва не было убедительно доказано.

Имеющиеся в литературе химические анализы прустита и пираргирита (Doelter, 1926; Минералы, 1960) свидетельствуют о том, что лишь половина проанализированных образцов пираргирита содержит примесь As в количестве, редко превышающем десятые доли процента. Прустит еще реже содержит примесь Sb. Максимальное количество As, которое обнаружено в пираргирите, составляет 3,80% (Doelter, 1926), а наибольшее содержание Sb, зафиксированное в прустите, равно 3,74% (Miers, 1888). Но даже и эти незначительные примеси не могут достаточно обоснованно считаться изоморфными. Это связано с тем, что прустит и пираргирит встречаются вместе и часто образуют тонкие сростания, что затрудняет исследование их химического состава, физических свойств и точную диагностику.

Учитывая это обстоятельство, мы исследовали состав красных серебряных руд с помощью микронзонда, позволяющего определять состав минерала в точке. Для выяснения зависимости физических свойств исследуемых минералов от состава было проведено также их рентгеновское и оптическое изучение, измерены микротвердость и удельный вес. Материалом для исследования послужили в основном образцы красных серебряных руд из коллекции Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана АН СССР, а также образцы, собранные одним из авторов. В общей слож-

ности было изучено 20 образцов красных серебряных руд, из них 15 пираргиритов и 5 пруститов, всего из десяти месторождений. Изучение химического состава красных серебряных руд было выполнено при помощи рентгеноспектрального микроанализатора фирмы «Сатеса» в лаборатории физического факультета МГУ под руководством Г. Н. Ронами.

Проведенное исследование показало, что прустит и пираргирит редко содержат элементы-примеси (Sb или As) в количестве больше, чем 1%. Так, As усвоен в четырех из 15 проанализированных кристаллов пираргирита, а примесь Sb не обнаружена ни в одном из образцов прустита. Содержание As в пираргиритах из Фрейберга составляет 3% (обр. 6954-А) и 4% (обр. 47875-Б и 6954-Б), а в пираргирите из Андреасберга — 1% (обр. 27541) — см. табл. 1. Присутствие Sb и As в качестве примесей в красных серебряных рудах в количестве десятых долей процента наблюдается несколько чаще и зафиксировано полуколичественным спектральным анализом в пяти образцах пираргирита и двух образцах прустита<sup>1</sup>. Исследование образцов на микрозонде с 750-кратным увеличением дало возможность наглядно убедиться в том, что даже весьма мелкие кристаллы красных серебряных руд, которые под обычным микроскопом кажутся мономинеральными, при больших увеличениях представляются весьма сложными взаимными прорастаниями прустита и пираргирита. Именно этим, по-видимому, следует объяснять те колебания в удельном весе, которые были отмечены для исследуемых образцов (табл. 1).

Таблица 1

Состав прустита и пираргирита

Минерал	Образец, месторождение	Содержание элементов, %				Сумма	Уд. вес*
		Ag	Sb	As	S		
Прустит	2417, Фрейберг	63	Не обн.	18	18	99	5,55
	47875-А, там же	66	»	14	19	99	—
	15402	66	»	15	19	100	5,63
	27541-А, Гарц, Андреасберг	66	»	14	20	100	—
	2419, Штеерберг	66	»	16	20	102	5,71
Пираргирит	2466, Гарц, Андреасберг	61	21	—	19	101	6,15
	47870, там же	63	22	—	18	103	—
	15402, Яхимов	64	20	—	18	101	—
	Т-105, Усть-Теремки, Восточное Забайкалье	—	Много	Не обн.	—	—	—
	Б-208, Боровушка, Восточное Забайкалье	—	»	» »	—	—	—
	КЖ, Канджол, Средняя Азия**	51,90	30,74	» »	17,36	99,10	5,84
	27541-Б, Гарц, Андреасберг	61	18	1	20	100	5,81
	6954-А, Фрейберг	65	14	3	18	100	5,92
	47875-Б, там же	60	17	4	18	99	—
	6954-Б, »	65	12	4	18	99	—

\* Удельный вес определен микрометодом (Лебедева, Прохорова, 1963), точность определения  $\pm 0,02-0,04$ .

\*\* Данные химического анализа, выполненного Г. А. Кулаковой в химической лаборатории МГУ.

<sup>1</sup> Полуколичественный спектральный анализ выполнен в спектральной лаборатории ИМГРЭ.

Таблица 2

## Величины межплоскостных расстояний пираргиритов

Чистый пираргирит, обр. 2466			Пираргирит, содержащий 4% As, обр. 6954-Б			Чистый пираргирит, обр. 2466			Пираргирит, содержащий 4% As, обр. 6954-Б		
I	V (Cu)	$d_{\alpha}/n$	I	V (Cu)	$d_{\alpha}/n$	I	V (Cu)	$d_{\alpha}/n$	I	V (Cu)	$d_{\alpha}/n$
—	—	—	80	13,35	3,34	4	23,18	1,960	4	23,22	1,955
70	13,70	3,25	50	13,78	3,24	—	—	—	2	24,33	1,871
—	—	—	60	13,83	3,22	5	24,40	1,866	2	24,40	1,866
90*	13,90	3,21	100*	14,00	3,19	2*	24,75	1,841	2*	24,87	1,833
100	16,03	2,78	100	16,12	2,77	3	26,07	1,754	3	26,22	1,745
80	17,42	2,57	80	17,40	2,58	3	27,22	1,685	2	27,23	1,685
70	17,67	2,54	80	17,72	2,53	2	27,50	1,670	1	27,57	1,665
30	19,83	2,27	30	19,98	2,26	—	—	—	1	27,62	1,663
30	21,25	2,13	30	21,35	2,12	2	28,58	1,611	—	—	—
2*	21,58	2,12	2*	21,73	2,08	2*	28,82	1,599	2*	29,03	1,588
4	23,13	1,962	—	—	—	1*	30,17	1,534	1*	30,35	1,526

\* Линии, использованные для расчета параметров.

Рентгеновское изучение красных серебряных руд проводилось из микроколичеств как методом Дебая-Шерера, так и на дифрактометре. Последний метод в данном случае оказался более наглядным. Для всех чистых пруститов и пираргиритов были получены совершенно одинаковые дифрактометрические кривые, расчет которых полностью соответствует эталонным значениям (ASTM, 1960). Дифракционная картина пираргирита из Фрейберга, содержащего 4% As (обр. 6954-Б), несколько отличается от таковой чистого пираргирита (обр. 2466) — см. табл. 2. Величины углов некоторых отражений на дифрактограммах этих пираргиритов отличаются друг от друга на 6—11'. Соответственно параметр, вычисленный для обоих пираргиритов на основании полученных дифрактометрических данных, также обнаруживает заметные различия, связанные с изоморфным вхождением As в пираргирит. Параметр  $a_0$  вычисляли по квадратичной формуле. Для расчета использовали отражения ( $hko$ ). Для чистого пираргирита получена величина:  $a_0 = 11,09 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ; для пираргирита, содержащего 4% As,  $a_0 = 10,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Оптическое изучение красных серебряных руд проводили на полированных и специально ориентированных монокристаллах, запресованных в брикеты. Измеряли дисперсию отражательной способности ( $R$ ), показателей преломления ( $n$ ) и поглощения ( $\chi$ ), главного азимута ( $\psi$ ) и главного угла падения ( $\varphi$ ). Измеряли на установке специальной конструкции по способу, указанному в работе У. Вустера (1958). При измерениях каждый кристалл ориентировался так, чтобы одно из его главных сечений совпадало с плоскостью падения светового луча, т. е. чтобы оси  $a$  и  $c$  совпадали с направлением колебаний электрического вектора  $Rp$ -компоненты отраженного света. Такая методика оправдывается тем, что при углах падения светового луча, близких к главному, именно  $Rp$ -компонента в отличие от  $Rs$ -компонента резко меняется по фазе колебаний. В этом случае явления анизотропии кристалла не вносят ощутимых ошибок (Ракчеев, 1967). Отражательная способность рассчитывалась по известной формуле Бера.

Из рассмотрения полученных данных видно (табл. 3, рис. 1, 2, 3), что все константы измеренных образцов имеют четко выраженную нор-

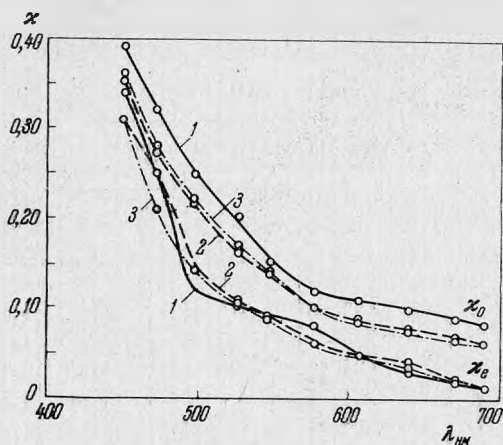


Рис. 1. Дисперсия показателя поглощения

1 — прустит (обр. 2417); 2 — пирит (обр. 2466); 3 — пираргирит с примесью 4% As (обр. 6954-Б)

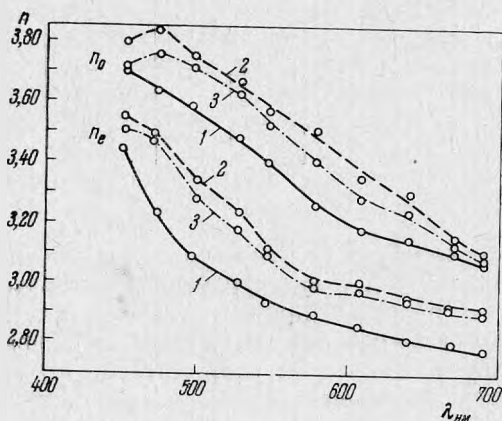


Рис. 2. Дисперсия показателя преломления

1 — обр. 2417, 2 — обр. 2466, 3 — обр. 6954-Б

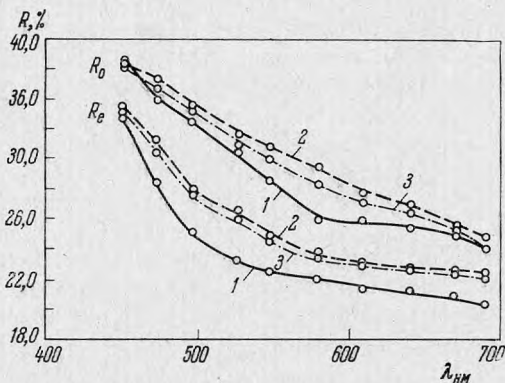


Рис. 3. Дисперсия отражательной способности

1 — обр. 2417, 2 — обр. 2466, 3 — обр. 6954-Б

мальную дисперсию, которая обусловлена положением максимума основной полосы поглощения, связанного с межзонными переходами электронов в ультрафиолетовой области спектра. Резкий спад кривых поглощения в сторону красной части спектра свидетельствует о том, что как у пруститов, так и у пираргиритов в этой области находится длинноволновый край основного поглощения. Именно это и обуславливает сходный в общих чертах характер дисперсии всех констант у названных минералов. Однако наблюдаются и некоторые различия: прежде всего в несколько более высоком значении оптических констант у пираргирита по сравнению с пруститом. Вхождение мышьяка в пираргирит несколько занижает

## Дисперсия оптических констант прустита и пираргирита

$\lambda_{\text{нм}}$	$\varphi_e$	$\varphi_o$	$2\bar{\varphi}_e$	$2\bar{\varphi}_o$	$n_e$	$n_o$	$\kappa_e$	$\kappa_o$	$Re$	$Ro$
П р у с т и т (обр. 2417)										
450	74°45'	75°52'	20°00'	22°25'	3,45	3,70	0,34	0,39	34,9	38,7
472	73 15	75 25	15 32	19 00	3,23	3,64	0,25	0,32	30,3	36,0
496	72 10	74 53	8 00	15 00	3,09	3,59	0,13	0,25	27,0	34,5
527	71 40	74 20	7 00	12 00	3,01	3,48	0,11	0,20	25,3	32,4
546	71 17	73 45	5 30	9 03	2,94	3,40	0,09	0,15	24,6	30,6
579	71 00	72 50	4 50	7 00	2,90	3,27	0,08	0,12	24,1	28,0
608	70 47	72 40	3 00	6 35	2,86	3,19	0,05	0,11	23,5	27,9
640	70 40	72 30	2 42	6 00	2,82	3,15	0,03	0,10	23,1	27,6
670	70 30	72 15	2 00	5 20	2,80	3,11	0,02	0,09	22,8	27,0
691	70 20	72 00	1 30	4 00	2,78	3,07	0,01	0,06	22,2	26,0
П и р а р г и р и т ч и с т ы й (обр. 2466)										
450	75°10'	76°10'	19°00'	20°30'	3,55	3,80	0,32	0,35	35,5	38,6
472	74 30	76 00	12 00	16 00	3,49	3,85	0,25	0,27	33,2	37,4
496	73 30	75 32	9 00	13 36	3,34	3,75	0,14	0,23	29,6	35,6
527	73 00	75 00	7 00	10 07	3,24	3,67	0,11	0,16	28,5	33,8
546	72 25	74 31	5 15	8 30	3,11	3,58	0,09	0,14	26,9	32,8
579	71 45	74 10	4 00	5 42	3,02	3,51	0,06	0,10	25,7	31,5
608	71 40	73 30	3 30	5 20	3,01	3,36	0,05	0,09	25,1	29,8
640	71 30	73 10	3 00	4 43	2,96	3,30	0,04	0,08	24,8	29,6
670	71 20	72 27	2 10	4 18	2,94	3,16	0,02	0,07	24,6	27,3
691	71 16	72 15	1 40	3 51	2,93	3,11	0,01	0,03	24,5	26,7
П и р а р г и р и т с п р и м е с ь ю 4% А s (обр. 6954-Б)										
450	74°54'	75°50'	19°15'	21°00'	3,51	3,72	0,32	0,36	35,0	38,1
472	74 16	75 42	12 37	16 22	3,48	3,76	0,21	0,28	32,5	36,7
496	73 15	75 21	8 50	13 49	3,28	3,72	0,14	0,23	29,2	35,3
527	72 40	74 50	6 50	10 30	3,18	3,64	0,11	0,17	28,0	33,0
546	72 10	74 20	5 04	8 52	3,10	3,53	0,09	0,14	26,7	32,0
579	71 31	73 43	3 51	6 00	2,99	3,41	0,06	0,10	25,7	30,5
608	71 25	73 10	3 15	5 31	2,98	3,29	0,05	0,09	25,2	29,1
640	71 14	72 52	2 54	4 57	2,95	3,24	0,04	0,08	24,7	28,4
670	71 05	72 22	2 08	4 27	2,91	3,14	0,02	0,07	24,3	27,5
691	71 00	72 00	1 38	3 56	2,90	3,07	0,01	0,05	24,0	26,0

значения оптических констант, что видно по результатам оптического исследования (обр. 6954-Б).

Микротвердость красных серебряных руд определяли микротвердомером ПМТ-3. Для изучения были использованы как хорошо ограненные естественные кристаллы прустита и пираргирита, так и приполированные зерна и кристаллы этих минералов. Микротвердость измеряли на гранях призмы и головки кристаллов, а также на отполированных срезах вдоль оси третьего порядка и перпендикулярно ей. Измерения проводили при постоянной нагрузке 20 Г, результаты обрабатывали статистически при помощи построения вариационных кривых. Данные замеров и результаты

Микротвердость прустита и пираргирита (в кг/мм<sup>2</sup>)

Минерал, образец	Месторожде- ние	Характеристика образца	Число замер- ов	Пределы значений	Интервал, включаю- щий 90% значений	Средние статистические значения			Коэффициен- ты анизо- тропии		Примечание
						на гранях призмы и сече- ниях, параллельных $L_3$		на гранях головки кристалла и сечениях, перпендику- лярных $L_3$	I рода $K_{H_1}$	II рода $K_{H_2}$	
						параллельно удлинению	перпендику- лярно удлинению				
Пираргирит, 47870	Андреас- берг, ГДР	Кристалл грани призмы	68	82—165	95—149	115 (под $\perp 45^\circ$ к спайности $H_{cp} = 132$ )	145	—	1,37	—	Отпечаток в виде ромба
Пираргирит, 30 262	То же	Головка кристал- ла	5	89—101	—	91 Среднеариф- метическое		—	—	—	Отпечаток квад- ратный
Пираргирит, 2466	» »	Отполированные срезы, параллель- ные и перпенди- кулярные $L_3$ ; разноориентиро- ванные сечения	73	68—142	80—138	118	130	88	—	1,40	—
						$H_{cp} = 124$					
Пираргирит, 6954	Яхимов, ЧССР	То же	61	71—165	87—155	107 $H_{cp} = 122$	137	87	—	—	—
Прустит, 27916	Яхимов, ЧССР	Кристалл, грани призмы	46	80—187	97—167	127 (под $\perp 45^\circ$ к спайности $H_{cp} = 143$ )	172	—	1,65	—	Отпечаток в виде ромба
Прустит, 6979	Чаньярсил- ло, Чили	Головка кристал- ла; разноориенти- рованные сечения	39	87—153	101—147	—	133	105 среднеариф- метическое 103	—	—	На гранях голов- ки кристалла отпечаток квад- ратный

приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что твердость прустита отчетливо выше твердости пираргирита; это отмечали и другие исследователи (Лебедева, 1963), но полученные нами значения микротвердости выше ранее опубликованных. Вхождение 4% As в состав пираргирита практически не изменяет твердости последнего. Как для прустита, так и для пираргирита характерно наличие анизотропии твердости I и II рода (Лебедева, 1963). Анизотропия I рода отчетливо выявляется на гранях и сечениях, параллельных  $L_3$ . Твердость минералов по удлинению ниже, чем в перпендикулярном направлении. Анизотропия твердости I рода сильнее проявлена у прустита, чем у пираргирита, что выражается в большей величине коэффициента анизотропии  $K_{H_1}$  у прустита.

Среднее для граней призмы значение твердости, получаемое при замерах, производимых под  $<45^\circ$  к удлинению, значительно выше значения твердости минералов на гранях головки кристаллов и сечениях, перпендикулярных  $L_3$  (анизотропия II рода). Анизотропия твердости у прустита и пираргирита хорошо согласуется с цепочечной структурой этих минералов.

Результаты проведенного исследования химического состава и некоторых свойств красных серебряных руд подтверждают мысль о существовании в ряду прустит — пираргирит ограниченного изоморфизма. Его более жесткие пределы существуют, по-видимому, для пруститовой части этого ряда. Кажущееся расхождение результатов, полученных для природных образцов, с данными эксперимента по взаимной неограниченной растворимости  $Ag_3SbS_3$  и  $Ag_3AsS_3$  (1,4) связано, по-видимому, с тем, что красные серебряные руды образуются в природе при сравнительно низких температурах, что, вероятно, и накладывает ограничение на изоморфную смесимость прустита и пираргирита.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике. ИЛ, 1958.  
Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.  
Лебедева С. И., Прохорова Г. Г. Опыт применения одного из методов определения удельного веса минералов из микроаналитически. — Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 18. Минералы. т. I, Изд-во АН СССР, 1960.  
Ракчеев А. Д. Определение показателей преломления и поглощения у анизотропных кристаллов по главному углу падения и главному азимуту. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1967, 73, вып. 2.  
ASTM, X-ray diffraction data cards. Philadelphia, 1952.  
Doelter C., Leitmeier H. 6 Handbuch der Mineralchemie, H. 1, 1926.  
Jager F. M., van Klooster. Studien über natürliche künstliche Sulfoantimonite und Sulfoarsenite. — Z. Anorg. Chemie, 1912, 78.  
Miers H. S., Contribution to the Study of Pyrargyrite and Proustite. — Min. Mag., 1888, 8.  
Miers H. S., Prior B. A. One Specimen of proustite, containing Antimony. — Min. Mag., 1887, 7.  
Toulmin P. Proustite-Pyrargyrite solid solutions. — Amer. Min., 1963, 48, N 7—8.