

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Г. А. АННЕНКОВА, М. Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ,
Г. Ф. ПОЛКОВСКИЙПЕРВАЯ НАХОДКА МЫШЬЯКОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ
ПИРОСТИЛЬПНИТА В СССР

Первые упоминания о пиростильпните и его мышьяковом аналоге — ксантоканите относятся к сороковым годам прошлого столетия и связаны с именем Брейтгаупта. Из более поздних работ можно отметить работы Пиккока (Reasock, 1950), изучавшего эти минералы рентгенометрически на образцах Яхимова, Пршибрама, и Новаки (Nowacki, 1964). В Советском Союзе описываемые минералы не установлены за исключением упоминания о возможном присутствии пиростильпнита в Якутии (Индолев, 1966). Ниже приводятся краткие сведения об условиях нахождения мышьякового пиростильпнита.

Мышьяковый пиростильпнит был обнаружен в одном из гидротермальных месторождений Европейской части Советского Союза. Месторождение приурочено к гранито-гнейсовой толще палеозойского возраста. Рудные тела имеют форму жил и сложены главным образом баритом и анкеритом, к полостям и пустотам которых приурочены сульфидные руды.

Формы выделения сульфидных агрегатов самые разнообразные: сплошные плотнокристаллические массы, почковидные образования зонально-концентрического строения, друзы крупных кристаллов как сульфидных, так и нерудных минералов. Минеральный состав месторождения сложный, из рудных минералов наиболее распространены марказит, пирит, галенит и в меньшей степени минералы никеля: никелин, ульманит, герсдорфит, раммельсбергит, брейтгауптит и др.

Месторождение сформировано в пять стадий. В дорудную стадию кристаллизуются микроклин, серицит, незначительное количество альбита и хлорита. В виде аксессуарного минерала встречается апатит. В следующую кварц-анкеритовую стадию произошло формирование рудных жил, богатых никелином. Здесь же в небольшом количестве отмечается пирит. Еще реже встречаются ульманит, брейтгауптит, раммельсбергит, герсдорфит, коринит. Жильный анкерит представлен крупнокристаллическими образованиями зеленой и розовой окраски, на фоне которых отчетливо выделяются почковидные и ветвистые агрегаты сульфидов и сульфосолей никеля. К этой же стадии приурочены образования битума и почковидного коффинита.

Третья анкерит-сульфидная стадия характеризуется образованием пирита и халькопирита среди халцедона и светло-розового анкерита. Здесь же отмечаются единичные находки герсдорфита в сростаниях с коринитом, образующих оолиты и, по-видимому, являющихся в данной стадии переотложенными. Сложным минеральным составом отличается четвертая суль-

фидно-антимонидная стадия, имеющая локальное развитие. Эта стадия характеризуется наибольшим разнообразием сульфидов и сульфосолей сурьмы и мышьяка. К раннему парагенезису относятся бравоит, никелин, пирит, марказит, халькопирит, сфалерит и галенит. Поздними являются такие минералы, как полидимит, брейтгауптит (единичные находки) и ульманит (более распространенный). Он выделяется в виде отдельных кристаллов кубической формы с ребром куба до 1 см, а также их скоплений, зернистых масс, иногда агрегатов почковидной формы. Возможно, что минералы этой группы образовались в результате переотложения ранних никелевых минералов под воздействием поздних гидротермальных растворов, содержащих сурьму и мышьяк. Косвенным доказательством этого служит их крайне незначительное развитие. К этой же стадии относятся сульфосоли серебра, представляющие собой самостоятельный парагенезис. Сюда входят миаргирит, арамайит, прустит, пираргирит, пиростильпнит. Из жильных минералов широко развиты анкерит, кальцит и флюорит.

Рудный процесс завершается анкерит-кальцит-баритовой стадией. Из рудных минералов здесь отмечаются в небольшом количестве пирит, халькопирит, марказит, сфалерит, галенит. К самым поздним образованиям относятся халькозин, метациннабарит, диккит, самородный мышьяк и самородное серебро. Среди жильных минералов встречаются также кварц и флюорит. Жильные минералы образуют в пустотах и полостях прекрасные кристаллы, иногда содержащие в виде включений пириты и марказиты. Большим разнообразием форм выделения и окраски отличается барит.

Среди минералов сульфидно-антимонидной стадии особое внимание привлек редкий минерал серебра — мышьяковая разновидность пиростильпнита, впервые установленный на территории СССР.

Состав и свойства мышьякового пиростильпнита. Минерал был обнаружен в пустотке анкеритовой жилы и представляет собой единственную находку на этом месторождении. Он тесно ассоциирует с пруститом, пираргиритом и другими сульфосолями серебра. Минерал встречается в виде мелких друз, одна из которых достигает 8 мм. Друзы состоят из отдельных кристаллов ромбических очертаний, нарастающих друг на друга и образующих субпараллельные сростки (рис. 1).

В основании друзы наблюдаются в одних случаях зернистые агрегаты, а в других — сростания пластинчатых кристаллов прустита, от которого исследуемый минерал резко отличается окраской и формами выделения. Цвет пиростильпнита карминово-красный, блеск алмазный. Тонкие сколы прозрачны и имеют яркую оранжево-красную окраску, что отличает его от других сульфосолей серебра, ассоциирующих с ним.

Удельный вес, измеренный в лаборатории С. И. Лебедевой микрометодом, равен $5,86 \pm 0,02$ (среднее из трех измерений). Полученный результат отличается от удельного веса пиростильпнита — 5,94 и ксантоконита — 5,54 (Минералы, 1960).

Микроскопическое изучение отдельных зерен этого минерала, запрессованных в шашки, показало, что в отдельных случаях они образуют сростания с пруститом и отличаются от него чуть более высокой отражательной способностью и сероватой окраской. Почти все зерна имеют сложное внутреннее строение, отчетливо видимое при скрещенных николях. Характерно зональное строение, обусловленное чередованием параллельных однотипных широких и узких полос, повторяющих псевдоромбические очертания субпараллельных сростков, наблюдаемых визуально (рис. 2). Сами зоны имеют различные свойства: узкие зоны отличаются от широких чуть большей отражательной способностью, слабым двутотражением и отчетливой анизотропией. Подобное зональное строение, по-видимому, можно объяснить либо разно ориентированным ростом одного и того же минерала, либо сростанием двух минералов, близких по структуре, но несколько различного состава.

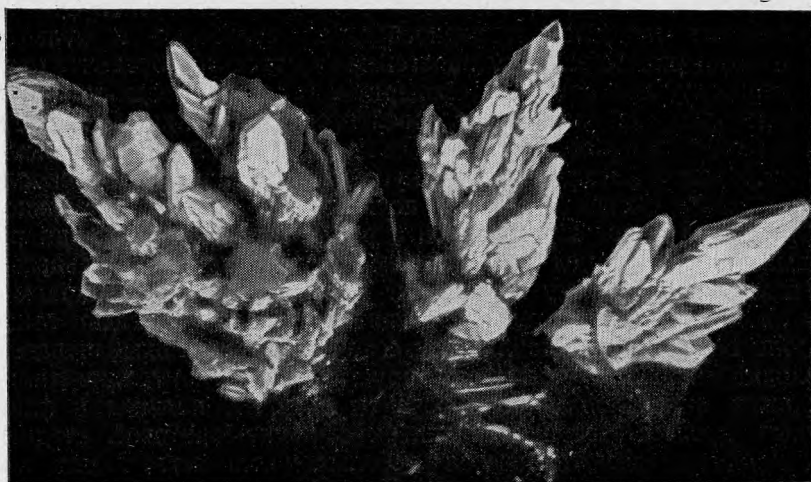


Рис. 1. Формы выделения мышьякового пиростильпнита. Увел. 10

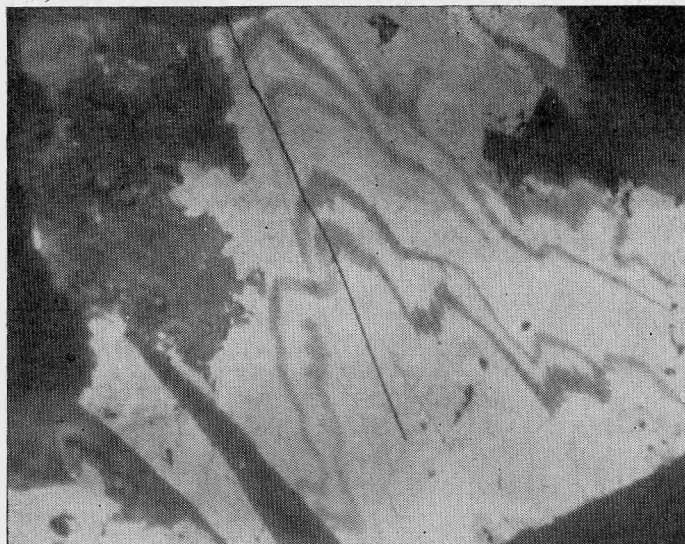


Рис. 2. Зональное строение мышьякового пиростильпнита.
Увел. 165, николи скрещены

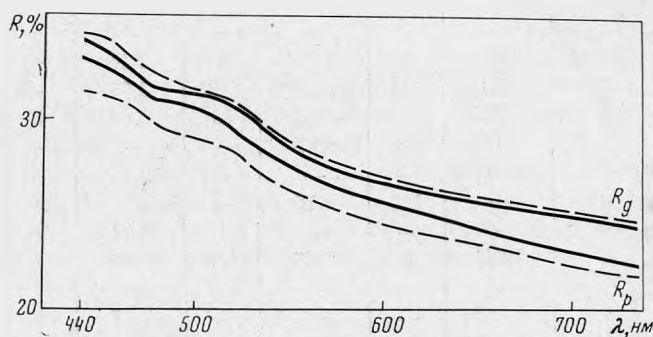
В целом анизотропия минерала слабая, более отчетлива по зонам роста и границам разно ориентированных зерен. В иммерсии анизотропия ярче, цветовые эффекты меняются от серого до белого и голубовато-белого тона. Оранжевые и светло-желтые внутренние рефлексии наблюдаются повсеместно и резко отличаются от ярко-красных, характерных для прустита.

Отражательная способность была измерена Л. Н. Вяльсовым (на установке ПИОР его конструкции) в различных сечениях исследуемого минерала. При этом выявились сечения, близкие к R_g , R_m , R_p . Значения отражательной способности в этих сечениях изменяются от 34,4 (R_g) до 37,7% (R_p) для $\lambda=440$ нм, что позволяет говорить об очень слабом двуотражении минерала. R описываемого минерала близка к R прустита, ассоциирующего с ним (табл. 1, рис. 3).

Значения отражательной способности (в %) мышьякового пиростильпнита и прустита

Длина волны, нм	Мышьяковый пиростильпнит			Прустит		Длина волны, нм	Мышьяковый пиростильпнит			Прустит	
	R_g	R_m	R_p	R_g	R_p		R_g	R_m	R_p	R_g	R_p
440	34,4	33,2	31,7	34,5	31,4	600	26,7	25,7	24,5	27,3	24,7
460	33,0	32,4	31,2	33,8	31,1	620	26,2	25,0	24,0	26,4	24,1
480	31,5	31	29,7	32,3	29,6	640	25,6	24,5	23,7	26,1	23,7
500	31,2	30,6	28,9	31,5	28,9	660	25,4	23,9	23,3	25,9	23,4
520	30,8	29,7	28,4	31,0	28,1	680	25,2	23,5	22,8	25,5	23,2
540	29,1	28,0	26,7	29,4	26,7	700	24,9	23,0	22,3	25,3	22,8
560	28,0	26,9	26,1	28,4	25,8	720	24,7	22,8	22,1	25,0	22,5
580	27,0	26,1	24,8	27,4	25,1	740	24,4	22,6	22,0	24,8	22,4

Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности мышьякового пиростильпнита (сплошная линия) и прустита (пунктирная линия)



Кривые дисперсии отражательной способности минерала и прустит совершенно аналогичны (см. рис. 3) и характеризуются плавным понижением от синей части спектра к красной. В области желтой части спектра ($\lambda=500-520$ нм) изучаемый минерал и прустит имеют слабый пик, причем у первого он выражен несколько отчетливее. Следует отметить, что в отличие от прустита линии R_g и R_p у мышьякового пиростильпнита не параллельны: максимально сближаются в синей части спектра и расходятся в красной, приближаясь к кривым (R_g и R_p) прустита.

Микротвердость минерала измерялась на тех же зернах, что и отражательная способность, с учетом зонального строения. Измерение микротвердости проводилось на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по каменной соли (P 5 г, H 20 кг/мм²). Полученные из 54 замеров (22 пирамиды) результаты показали незначительный разброс значений: от 107,4 до 127,0 кг/мм². Средняя величина микротвердости 112,7 кг/мм². Измерение микротвердости на агрегате зерен с четкой анизотропией дало близкие результаты: 97,8—103,9 кг/см², что, по-видимому, свидетельствует о небольшой анизотропии твердости данного минерала. Измерение микротвердости с учетом зонального строения не показало заметных различий в величине H по отдельным зонам.

Полуколичественный спектральный анализ, выполненный А. С. Дудыкиной, показал, что главными элементами являются серебро, сурьма, мышьяк, причем содержание сурьмы несколько больше, чем мышьяка (соответственно $n\%$ и $n'\%$). Из элементов-примесей

Таблица 2

Межплоскостные расстояния мышьякового пиростильпнита, ксантиконита, пиростильпнита и прустита

Мышьяковый пиростильпнит*		Пиростильпнит		Ксантиконит		Прустит		Прустит (Berry, Thompson, 1962)	
		Реаскок, 1950							
I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α
—	—	1/2	5,75	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2	5,49	—	—	—	—
—	—	—	—	1/2	4,20	—	—	—	—
—	—	—	—	2	4,01	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1	3,629	—	—
4	(3,582)	—	—	—	—	—	—	—	—
1	(3,457)	—	—	—	—	2	3,431	—	—
3	3,357	—	—	2	3,38	—	—	—	—
—	—	1	3,32	—	—	—	—	—	—
9	3,256	—	—	—	—	5	3,294	8	3,28
—	—	4	3,23	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4	3,196	8	3,18
10	3,153	2	3,12	3	3,14	—	—	—	—
3	3,064	1/2	3,06	1/2	3,07	—	—	—	—
3	3,012	1/2	3,00	10	3,00	3	(3,019)	—	—
9	2,87	10	2,85	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	6	2,82	1	2,816	—	—
—	—	1/2	2,75	—	—	10	2,752	10	2,76
—	—	—	—	1	2,71	—	—	—	—
4	2,641	5	2,65	1/2	2,64	—	—	—	—
—	—	—	—	1/2	2,57	5	2,538	8	2,56
1	2,460	—	—	1	2,47	5	2,493	8	2,48
2	2,436	5	2,43	—	—	—	—	—	—
—	—	1/2	2,34	—	—	—	—	—	—
2	2,94	1/2	2,28	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1	2,24	2	2,237	1	2,24
1	2,141	1/2	2,17	3	2,14	—	—	—	—
—	—	1	2,11	—	—	—	—	—	—
1	2,076	1	2,09	1	2,09	1	2,089	1/2	2,09
2	2,025	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1,995	1/2	1,980	2	1,985	1	1,982	1/2	1,977
—	—	—	—	1/2	1,92	2	1,937	2	1,929
2	1,899	5	1,895	—	—	—	—	—	—
—	—	5	1,881	1	1,877	—	—	—	—
1	(1,838)	2	1,824	1/2	1,828	—	—	—	—
1	1,816	2	1,804	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2	1,771	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1	1,720	1	1,734
3	1,678	—	—	1/2	1,698	1	1,675	2	1,672
—	—	—	—	1/2	1,547	1	1,562	1	1,563
—	—	—	—	1/2	1,488	1	1,487	—	—
—	—	—	—	1/2	1,459	—	—	1/2	1,453
1	1,289	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,264	—	—	1/2	1,270	—	—	—	—

* λ Сг 35 кв, 16 ма, D=57,3 мм.

обнаружены медь — в сотых, никель и цинк — в тысячных долях процента.

Рентгенометрическое изучение проводилось Г. В. Басовой методом исследования микроколичеств вещества из полированного шлифа. Результаты анализа (табл. 2) позволяют установить определенные различия рентгенограммы исследуемого минерала и рентгенограмм ксантоконита и пиростильпнита (Peacock, 1950). Наиболее интенсивные линии 3,153 (10), 2,870 (9), 3,256(9) оказались близкими к линиям как пиростильпнита (Яхимов), так и ксантоконита (Пршибрам), но не соответствующими полностью ни крайнему члену мышьякового ряда (Ag_3AsS_3), ни крайнему члену сурьмяного ряда (Ag_3SbS_3). Отсутствие какого-либо сходства с рентгенограммами других сульфосолей серебра, в частности с пруститом (см. табл. 2), позволяет предположить, что описываемый минерал принадлежит к промежуточному члену ряда Ag_3AsS_3 — Ag_3SbS_3 . Косвенным подтверждением этого является сложный состав минерала с определенным соотношением Sb и As.

Заключение

Изученный минерал по отражательной способности и микротвердости очень близок к минералам изоморфного ряда прустит — пираргирит. Микроскопически он отличается от них слабой анизотропией, оранжевыми и желтоватыми внутренними рефлексами. Результаты рентгенометрического анализа показывают, что минерал близок к моноклинным аналогам прустита и пираргирита — ксантокониту и пиростильпниту, но занимает в их ряду промежуточное положение. По данным спектрального анализа, отмечается присутствие сурьмы и мышьяка, сурьма преобладает.

Учитывая, что по рентгенометрическим данным описываемый минерал ближе к пиростильпниту, но содержит значительное количество мышьяка, его следует отнести к мышьяковой разновидности пиростильпнита.

ЛИТЕРАТУРА

- Индюлев Л. Н. Серебро в сульфидных месторождениях Северо-Востока Якутии. — Геол. и геофиз., 1966, № 7.
Минералы. Т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
Berry L. G., Thompson R. M. X-Ray powder data for ore minerals. New-York, 1962.
Nowacki W. Zur Kristallchemie der Sulfosalze insbesondere aus dem Lengenbach. — Schweizer. Mineral. Petrograph. Mitteilungen, 1964, 44, Hf. 2.
Peacock M. A. Studies of mineral sulpho-salts. XV. Xanthoconite and pyrostitpnite. — Min. Mag., 1950, 29, № 211.