

УДК 549.232

Д. чл. М. И. НОВГОРДОВА, д. чл. А. И. ГОРШКОВ, А. В. МОХОВ

## САМОРОДНОЕ СЕРЕБРО И ЕГО НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ

Самородное серебро распространено в рудах месторождений разных генетических типов, особое место среди которых занимают собственно золото-серебряные месторождения. Представители последних известны в Средней Азии и на Северо-Востоке СССР, в пределах Карпато-Балканского региона, в западной части Американских Кордильер, в Японии. Судя по имеющимся геологическим сведениям, золото-серебряные месторождения относятся к формации малых глубин и характеризуются тесной связью с продуктами вулканической деятельности, располагаясь в близких им по возрасту вулканических породах андезит-дацитового ряда, нередко в пределах жерловых фаций палеовулканических построек центрального типа, либо в непосредственной близости от субвулканических даек, завершающих вулканический цикл развития регионов. Руды месторождений этого типа отличаются сложным минеральным составом, длительным многостадийным процессом формирования минеральных ассоциаций, нередко телескопированностью и совмещением в пределах рудных тел разнотипной минерализации. Минералогия золото-серебряных руд Северо-Востока СССР освещена в работах Н. А. Шило, М. С. Сахаровой, В. И. Гончарова, А. С. Сидорова, И. С. Раевской, Н. З. Савва, А. Н. Некрасовой и ряда других исследователей. Вместе с тем самородное серебро — один из основных промышленно-ценных минералов рассматриваемых месторождений — изучено недостаточно.

Несмотря на подобие кристаллических структур золота, серебра и меди, близости размеров их атомов, со сходным строением электронных оболочек полной смесимости в рядах Au—Ag и Cu—Ag не достигается. Разрыв растворимости в высокосеребристой части системы Au—Ag, предугаданный В. И. Вернадским (1904), в последнее время устанавливается путем минералогических (Петровская и др., 1978) и экспериментальных работ (Сахарова и др., 1976). Причины ограниченной (1—2%) растворимости золота в серебре оставались не вполне понятными. Также неясны причины крайне низкой взаимной растворимости серебра и меди, достигающей всего (для 200°С) 0.06% Cu, с одной стороны, и 0.83% Ag, с другой (Корнилов и др., 1966). Самородное серебро, так же как и самородные золото и медь, всегда были эталоном гранецентрированной кубической ячейки с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Вместе с тем известна сурьмянистая разновидность самородного серебра, кристаллизующаяся в гексагональной сингонии — алларгентум П. Рамдора (1962). Структура алларгентума, содержащего 8—15% Sb и наблюдавшегося совместно с дискразитом как продукт распада твердого раствора серебра и сурьмы, может быть определена, согласно П. Рамдору, как твердый раствор серебра в гексагональной плотнейшей упаковке со статистически распределенной сурьмой. Общепринятым является рассмотрение алларгентума в качестве особой фазы системы Ag—Sb. Однако не лишено смысла и возможное предположение о том, что сурьма является стабилизатором гексагональной струк-

туры, свойственной собственно серебру. Очевидной становится, таким образом, необходимость тщательного исследования структуры самородного серебра, исходя из предположения о возможном отклонении ее от границентрированного кубического мотива распределения атомов.

**Методика работы.** Структурные исследования выполнены рентгеновским (дебаевским) и микродифракционными методами. Электронно-микроскопическое изучение проводилось на приборе *JEM-100 C* в ИГЕМ АН СССР, часть снимков получена Л. М. Ольшанским на мегавольтном электронном микроскопе *JEM-1000* в Институте металлургии им. А. А. Байкова. Препараты для изучения методами просвечивающей электронной микроскопии готовились путем их ионного утонения П. П. Перстневым в Институте кристаллографии АН СССР. Утонение пластинчатых выделений самородного серебра проводилось с помощью ионного пучка в атмосфере аргона на установке *JVL-200* фирмы «Edwards». Угол между пучком ионов и поверхностью образца составлял  $20^\circ$ , ускоряющее напряжение 5 кв, ток каждого пучка 40  $\mu$ а, скорость утонения 5 мкм/ч. На заключительном этапе утонения после появления первых дырок в препарате производилась полировка поверхности со скоростью утонения 0.5 мкм/ч и с изменением угла между поверхностью образца и пучком ионов до  $7^\circ$ .

Состав самородного серебра оценивался с помощью микронзондовой приставки к электронному микроскопу *JEM-100 C* «Kevex-Ray» (спектрометр энергетической дисперсии). Количественные анализы выполнены А. И. Цепиным рентгеноспектральным методом на микроанализаторе *MS-46* фирмы «Камека».

**Минеральные ассоциации самородного серебра.** В золото-серебряных месторождениях рассматриваемого типа серебросодержащие минеральные ассоциации сформировались в поздние стадии процессов минералообразования. В их состав помимо самородного серебра нередко с включениями кюстелита и электрума входят аргентит, пираргирит, поздние генерации пирита, халькопирита, галенита, блеклой руды, ряд редких сульфосолей серебра, сурьмы, иногда висмута (штернбергит, полибазит, андорит, матильдит и арамайонит). Тонкая вкрапленность самородного серебра с сопутствующими ему серебросодержащими минералами присутствует как в рудных жилах верхних горизонтов с колломорфно-фестончатым строением кварцево-адуляро-хлоритовых агрегатов, так и в массивных грубозернистых кварцево-полевошпато-родонитовых жилах нижних горизонтов.

Постоянно ассоциирующиеся с самородным серебром поздние генерации пирита, халькопирита, галенита, блеклой руды отличаются повышенными содержаниями примесей серебра в их составе и нередко образуют тесные, типа субграфических, закономерные сростки с выделениями серебра. Указанные минералы определяют, очевидно, узкую парагенетическую ассоциацию самородного серебра. Судя по характеру взаимоотношений его с сопутствующими аргентитом и сульфосолями серебра, последние относятся к несколько более поздним образованиям. Особенно отчетливо признаки коррозии и замещения самородного серебра сернистыми его соединениями наблюдаются в сростках его с аргентитом. Реликты самородного серебра среди аргентита находятся в подавляющем большинстве изученных образцов. Даже в тех случаях, когда самородное серебро образует изолированные выделения во включающей их минеральной матрице силикатного состава, внутри его зерен обнаруживаются мельчайшие включения аргентита своеобразной формы, позволяющей предполагать их возникновение в результате процесса сульфуризации самородного серебра. Эти включения размером в первые десятки доли микрона обладают правильной шарообразной формой и радиальнолучистым строением; толщина отдельных волокон аргентита — первые сотни ангстрем (рис. 1). По данным анализов на микрорентгеноспектральной приставке «Kevex-Ray» в составе аргентита присутствует незначительное количество меди.

Тесные связи между самородным серебром и аргентитом носят, таким образом, донорно-акцепторный характер, и, по терминологии Н. В. Петровской и соавторов (1978), вторая рассматриваемая минеральная ассоциация самородного серебра может быть отнесена к типу ортогенетической —

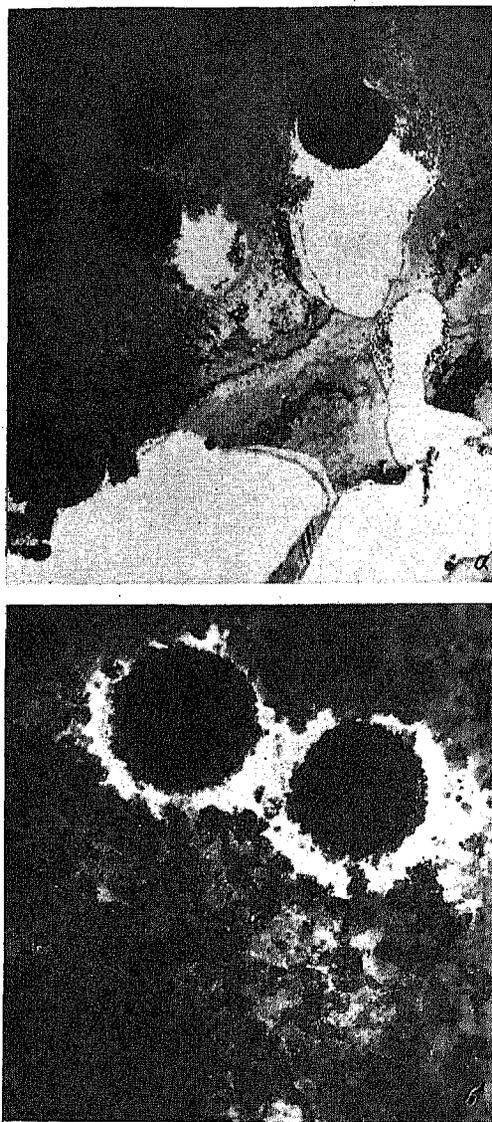


Рис. 1. Шаровидные выделения тонкоигльчатого аргентита в монокристалльных (а) и поликристалльных (б) участках пластинчатого самородного серебра. Электронно-микроскопические снимки утоненных препаратов. Увел.: а — 40 000, б — 100 000.

равновидности узких минеральных сообществ неравновесных друг с другом компонентов.

**Морфология выделений самородного серебра.** Подавляющая часть выделений самородного серебра характеризуется мелкими размерами (сотые и первые десятые доли миллиметра), неправильной комковатой или уплощенной формой. В исключительных случаях наблюдаются крупные (1—1,5 см) дендритовидные сростки пластинчатых кристаллов самородного серебра, уплощенных по октаэдру. Дендритовидные сростки располага-

ются в полостях отслаивания вдоль тонкой полосчатости колломорфно-фестончатых агрегатов кварцево-адуляро-хлоритового состава.

Выделения самородного серебра монозернистые, редко образованы срастанием двух-трех зерен. Структурным травлением выявлено зональное их строение. Редкие прямолинейные зоны роста, ориентированные по [110] в плоскости октаэдра, сменяются к периферии зерен тонкими фестончато-изогнутыми сближенными зонами. Для самородного серебра из родонито-кварцевых жил характерно волокнистое строение. Некоторые зерна самородного серебра из кварцево-адуляро-хлоритовых руд полностью обладают концентрически-зональной структурой колломорфного типа. Реликты такого рода структур обнаружены также при травлении пластинчатых кристаллов из дендритоидных сростков. Участки с сохранившейся внутри кристаллов самородного серебра тонкодисперсной фазой отчетливо заметны на электронно-микроскопических снимках, полученных с утоненных препаратов (рис. 2). Размеры дисперсных частиц около 200 Å, форма их неправильная округлая, иногда намечаются шестиугольные контуры. Кольцевые рефлексы на дифрактограммах, свойственные им, свидетельствуют об относительно высокой степени их раскristаллизации. Микрорентгеноспектральным анализом с помощью спектрометра энергетической дисперсии установлено, что среди преобладающей массы частиц, принадлежащих чистому серебру, некоторые содержат Cu, Fe, Cr и Ni, характеризующаясь кольцевыми рефлексами, не относящимися к серебру. Возникновение описанных ультратонких полиминеральных сростков возможно лишь в высоковязкой среде с замедленным протеканием диффузионных процессов. Не исключено, что тонкодисперсное серебро имеет первичную гелевую природу, а крупные дендриты его, содержащие реликты тонкодисперсной фазы, так же как и зерна с концентрически-зональной и волокнистой структурой, образованы при последующих процессах перекристаллизации вещества.

**Химический состав самородного серебра.** Самородное серебро, послужившее объектом настоящих исследований, содержит незначительное количество примесей (табл. 1). Мелкие неправильной формы выделения, ассоциирующиеся с сульфидами Cu, Fe, Pb и серебросодержащими сульфосолями, характеризуются присутствием примесей Sb и Bi, реже Cu и Fe, тогда как крупные дендриты этого минерала содержат примеси Cu, Fe, Cr и Ni. Определения состава примесей с помощью спектрометра энергетической дисперсии показали, что нет существенной разницы между их количеством в участках монокристалльного и тонкодисперсного поликристаллического строения выделений самородного серебра.

Таблица 1

Химический состав самородного серебра по данным рентгеноспектрального анализа

Образец	Ag	Au	Sb	Bi	Cu	Fe	Cr	Ni	Сумма
ДВ-261	98.79	0.33	0.37	0.23	—	—	—	—	99.72
	99.12	0.16	0.32	0.18	—	—	—	—	99.78
ДВ-133	99.93	0.04	0.04	0.18	—	—	—	—	100.19
ДВ-260	99.69	0.11	0.24	0.26	—	—	—	—	100.30
ДВ-300	98.90	—	—	—	0.50	0.01	0.01	0.01	99.43
	98.24	—	—	—	0.42	0.01	0.01	0.01	98.63

Примечание. Аналитик А. И. Цепин.

Изученные образцы самородного серебра содержат небольшое количество примеси Au (табл. 1); отмеченные в пределах их выделений включения кюстелита и электрума детально описаны ранее (Петровская и др., 1978).

**Микродифракционные и рентгеновские исследования.** Микродифракционные картины, полученные с утоненных пластинчатых кристаллов серебра, для большей части последних отображают их структурную неоднородность. Четко различаются кольцевые рефлексы от участков поли-

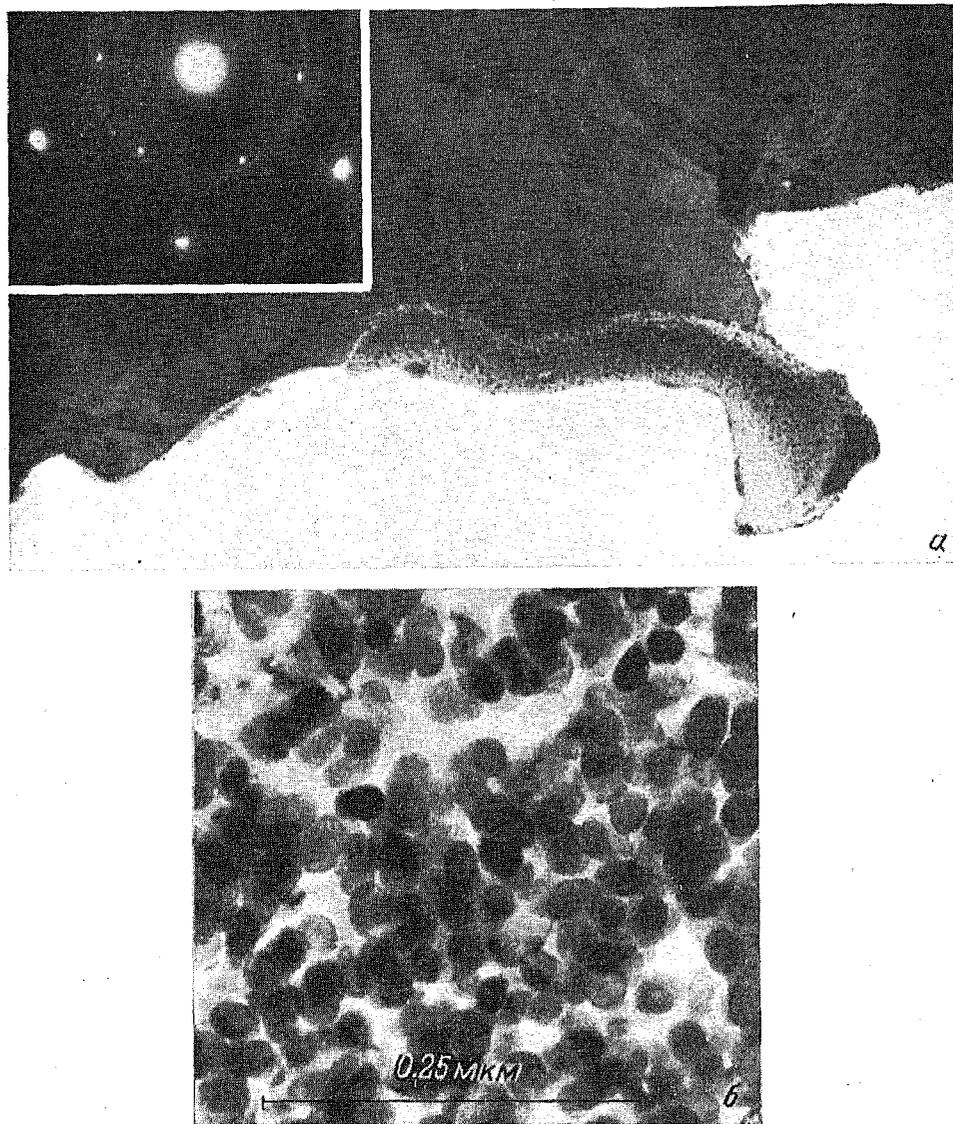


Рис. 2. Структурная неоднородность пластинчатых выделений самородного серебра (а) и участок поликристаллического строения (б). Электронно-микроскопические снимки и микродифракционная картина утоненных препаратов. Увел.: а — 28 000, б — 1 000 000.

кристаллического строения (по расчетам они отвечают гранецентрированной ячейке с параметром  $a_0=4.08 \text{ \AA}$ , свойственным серебру) и точечные рефлексы от монокристаллических участков (рис. 2). Характер точечных рефлексов позволяет думать, что монокристаллические участки имеют двухфазное строение. Помимо интенсивных рефлексов, отвечающих гранецентрированной кубической ячейке с параметром  $a_0=4.08 \text{ \AA}$ , присутствуют отражения, противоречащие ей. Известно, что эффекты, связанные с бом-

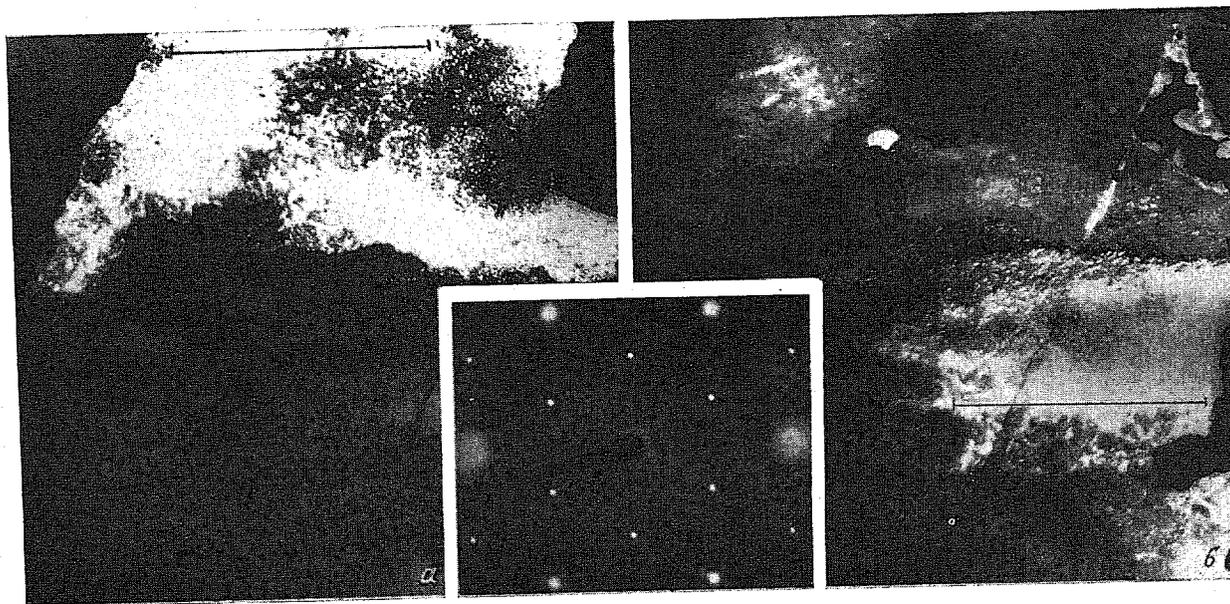


Рис. 3. Темнопольные изображения, полученные в свете сильного (а) и слабого (б) рефлексов, и микродифракционная картина двухфазного участка самородного серебра. Электронно-микроскопические снимки утоненных препаратов. Увел. 40000.

бардировкой кристалла пучком электронов высоких энергий, весьма незначительны и не могут привести к смещению атомов из их равновесного положения; они приводят лишь к перераспределению точечных дефектов (Хирш и др., 1968). В таком случае наблюдаемая на дифрактограммах гексагональная сетка более слабых отражений той же дифракционной картины может быть отнесена к базальной плоскости гексагональной фазы с параметрами  $a_0 = b_0 = 2.9 \text{ \AA}$ . Доказательства того, что указанные рефлексы принадлежат самостоятельной фазе, а не определяются известными для гранецентрированной кубической решетки тетраэдрическими дефектами упаковки в плоскости (111), основаны на анализе погасаний и интенсивностей отражений. Появление дополнительных рефлексов на дифрактограммах в данном случае не может быть объяснено дефектами упаковки, так как при этом изменению подвергались бы лишь рефлексы с  $(h+k+l) = 3N+1$ , где  $N$  — целое число, тогда как отражения типа (111), расширением которых можно было бы объяснить, например, появление ближней к центру шестерки дополнительных рефлексов, не изменяются. На большинстве снимков четкой индивидуализации кубической и гексагональной фаз самородного серебра не было получено, что, по-видимому, объясняется их переслаиванием параллельно исследуемой плоскости (111). Соотношение интенсивностей рефлексов двух фаз указывает на значительное преобладание кубической модификации.

Попытки отдельной визуализации двух структурных разновидностей серебра были сделаны путем получения их изображений в свете отражений, свойственных каждой из фаз. На рис. 3 представлены темнопольные изображения одного и того же участка, полученные соответственно в свете интенсивного рефлекса (220) гранецентрированной кубической решетки и более слабого отражения (1010) гексагональной решетки. На снимках четко различаются области, относящиеся к различным структурным модификациям серебра.

В утоненном препарате обнаружено несколько фрагментов, представляющих собой в основном гексагональную фазу серебра (рис. 4). Об этом говорит тот факт, что рефлексы на дифракционных картинах более однородны по интенсивности по сравнению с двухфазными участками (рис. 3), причем отражения ближней к центру шестерки рефлексов на рис. 4 даже несколько интенсивнее рефлексов, которые могли бы характеризовать гранецентрированную кубическую решетку. Расчет дифракционных картин, полученных от пластинок, наклоненных по отношению к пучку электронов, позволил для гексагонального серебра установить параметр  $c_0 \sim 10 \text{ \AA}$ . Гексагональная фаза серебра, таким образом, описывается четырехслойной структурой типа...АВАС... (4H) с параметрами  $a = b = 2.9 \text{ \AA}$ ,  $c_0 \sim 10 \text{ \AA}$ .

Наряду с четырехслойной гексагональной модификацией самородного серебра, преобладающей среди гексагональных фаз, встречены редкие монокристалльные участки с гексагональной фазой, характеризующейся теми же значениями  $a_0 = b_0 = 2.9 \text{ \AA}$  и вдвое меньшим по величине параметром  $c_0 = 4.8 \text{ \AA}$ , что не противоречит предположению о присутствии также двухслойной модификации типа...АВАВ... (2H).

Присутствие гексагональных фаз подтверждается дебаеграммами, полученными как для пластинчатых кристаллов самородного серебра, изученного микродифракционным методом (обр. ДВ-300), так и для массивных его выделений (обр. ДВ-260) — табл. 2. Образцы различаются по набору малых примесей: Cu, Fe, Cr, Ni — в одном (обр. ДВ-300), Sb, Bi, Au — в другом (обр. ДВ-260); содержания примесей указаны в табл. 1.

Дебаеграммы самородного серебра сопоставлены с межплоскостными расстояниями, рассчитанными для идеальной гексагональной плотнейшей упаковки; параметры этой идеальной структуры вычислены, исходя из величины  $a_0$  кубического серебра  $4.08 \text{ \AA}$ , и составляют  $a_0 = 2.88 \text{ \AA}$ ,

Таблица 2

Результаты расчета дебаеграмм самородного серебра

Обр. ДВ-300		Обр. ДВ-260		Ag-3C	Ag-4H			Ag-2H (Sb 11%) (ASTM, 2-1145, 1952)		ε-фаза	Гипергенное серебро (Чеботарев и др., 1976)	Сурьмя- нистое се- ребро (6%) Sb) (So- machi, Clark, 1966)
I	d/n	I	d/n	hkl	hkil	d/n	I	d/n	hkil	I	d/n	d/n
—	—	5	2.721	—	—	—	—	—	—	4	2.88	—
4	2.602	6	2.588	111β	{ 1010 0004	2.50	100	2.53	1010	4	2.56	—
—	—	1	2.443	—	1011	2.425	—	—	—	—	—	—
10	2.360	10	2.349	111	—	—	60	2.38	0002	10	2.35	2.37
—	—	1	2.241	—	{ 1012 1102	2.236	100	2.24	1011	2	2.26	—
2	2.039	8	2.036	002	1013	2.00	—	—	—	9	2.04	2.059
2	1.917	1	1.875	—	{ 1014 1104	1.767	40	1.74	1012	—	—	—
1	1.634	1	1.668	—	0006	1.666	—	—	—	2	1.659	—
1	1.591	6	1.587	220β	—	—	—	—	—	1	1.596	—
—	—	1	1.526	—	1015	1.561	—	—	—	—	—	—
10	1.444	10	1.443	220	1120	1.443	80	1.46	1120	9	1.450	1.455
1	1.360	2	1.358	311β	{ 1122 1016	1.386	80	1.35	1013	2	1.366	—
1	1.303	2	1.300	222β	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2	1.286	—	1124	1.270	60	1.25	1122	—	—	—
10	1.231	10	1.229	311	2021	1.240	60	1.23	2021	9	1.238	1.241
—	—	1	1.213	—	2022	1.212	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1.199	—	—	—	20	1.20	0004	—	—	—
9	1.181	9	1.178	222	2023	1.170	—	—	—	6	1.184	1.188
1	1.128	1	1.160	—	2024	1.118	20	1.12	2022	—	—	—
2	1.033	4	1.033	133β	—	—	20	1.08	1014	4	1.036	—
2	1.0285	4	1.021	400	—	—	—	—	—	3	1.023	—
2	1.008	2	0.990	—	2026	1.00	40	0.99	0223	3	1.010	—
—	—	—	—	133	—	—	40	0.94	2131	—	—	0.946
—	—	—	—	—	—	—	40	0.93	1124	—	—	—

Параметры элементарной ячейки

		Ag-3C		Ag-4H		Ag-2H	
$a_0$	4.084	4.077	—	—	—	—	—
$V(\text{Å})^3$	68.12	67.76	—	—	—	—	—
$\rho_{\text{рентг}}$	10.51	10.57	—	—	—	—	—
$a_0$	2.94	2.93	—	2.88	—	—	—
$c_0$	10.11	10.18	—	9.62	—	—	—
$1/2c/a$	1.72	1.73	—	1.63	—	—	—
$V(\text{Å})^3$	75.15	75.15	—	—	—	—	—
$\rho_{\text{рентг}}$	9.53	9.53	—	—	—	—	—
$a_0$	2.94	2.93	—	—	2.92	—	—
$c_0$	4.80	4.79	—	—	4.774	—	—
$c/a$	1.63	1.63	—	—	1.632	—	—
$V(\text{Å})^3$	—	35.40	—	—	—	—	—
$\rho_{\text{рентг}}$	—	10.11	—	—	—	—	—

Примечание. Условия съемки: камера РКУ (3R = 114 мм), диаметр резинового шарика 0.2 мм, Fe излучение без фильтра.

$c_0=9.62$  (для четырехслойной упаковки типа АВАС). В обр. ДВ-300, наличие гексагональных фаз в котором достоверно установлено микрофракционным анализом, в кубической сингонии не могут быть проиндексированы отражения 1.917, 1.634 и 1.008; еще большее число отражений, не свойственных кубическому серебру, присутствует на дебаеграмме второго образца (табл. 2). Указанные отражения индексируются в гексагональной сингонии; измеренные межплоскостные расстояния близки к рассчитанным. Линии на дебаеграммах, принадлежащие гексагональной фазе, обладают слабой интенсивностью, что согласуется с данными микроди-

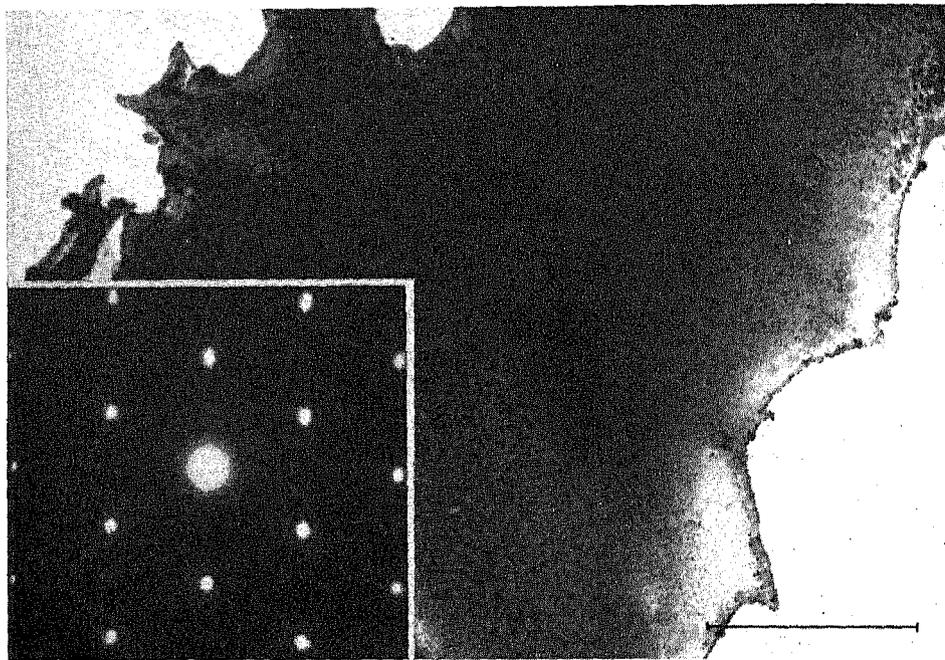


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение гексагональной фазы серебра ( $\text{Ag-4H}$ ) и микродифракционная картина плоскости (10-10). Увел. 32 000.

фракции о безусловном преобладании кубической модификации в исследуемых образцах. Тот факт, что на дебаеграмме обр. ДВ-260 присутствует большее число линий, относящихся к гексагональной фазе, свидетельствует, очевидно, о большем ее количестве в этом образце по сравнению с обр. ДВ-300.

По измеренным межплоскостным расстояниям уточнены параметры элементарной ячейки кубической и гексагональной модификаций (табл. 2). Серебро с примесью  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{Ni}$  характеризуется несколько увеличенным параметром кубической ячейки ( $a_0=4.084 \text{ \AA}$ ) по сравнению с серебром, содержащим примесь  $\text{Sb}$  и  $\text{Bi}$  ( $a_0=4.077 \text{ \AA}$ ); несколько различаются также и параметры гексагональной ячейки (табл. 2). Последние заметно больше чем теоретически рассчитанные для идеальной гексагональной плотнейшей упаковки. Объем элементарной кубической ячейки составляет  $67-68 \text{ \AA}^3$ , гексагональной —  $75.1 \text{ \AA}^3$ , рентгеновская плотность соответственно — 10.5 и 9.5. Удельный вес, измеренный для пластинчатых кристаллов самородного серебра (обр. ДВ-300) — 10.35 — отвечает смеси двух модификаций.

Пространственная группа  $R\bar{6}_3mc$  устанавливается по законам погасаний: кратным двум для плоскостей типа  $(000l)$  и  $(h\bar{h}2\bar{h}l)$ , двум и трем для плоскостей типа  $(h\bar{h}0l)$  и  $(h0\bar{h}l)$  — (табл. 2).

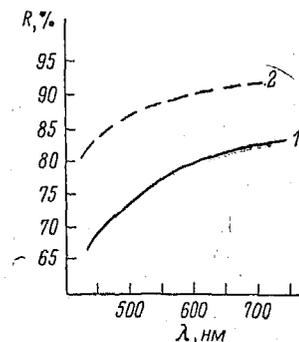
В табл. 2 дебаеграммы исследуемого самородного серебра приведены в сравнении с гексагональной  $\epsilon$ -фазой системы Ag—Sb — искусственным аналогом алларгентума. Серебро, содержащее меньше 8—10% Sb, сохраняет кубическую структуру, размеры элементарной ячейки которой увеличены по сравнению с чистым кубическим серебром (табл. 2). Размеры гексагональной элементарной ячейки  $\epsilon$ -фазы соответствуют модели двуслойной упаковки  $2H$  с параметрами  $a_0=2.92 \text{ \AA}$ ,  $c_0=4.774$ ,  $c/a=1.632$ . Межплоскостные расстояния структуры  $\epsilon$ -фазы, которая может быть названа также гексагональным сурьмянистым серебром в двуслойной упаковке, близки рассчитанным для чистого гексагонального серебра в четырехслойной упаковке; индексы последнего отличаются удвоенной величиной  $l$  (табл. 2). Характерные для двуслойной упаковки отражения — 2.38 (0002), совпадающее по величине  $d/n$  с отражением (111) кубического серебра, и 1.20 (0004). Последнее присутствует на дебаеграмме самородного серебра обр. ДВ-260, что позволяет предположить наличие в этом образце помимо четырехслойной гексагональной модификации также и двуслойной с параметрами  $a_0=2.93 \text{ \AA}$ ,  $c_0=4.79 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1.63$ . Присутствие серебра- $2H$  в обр. ДВ-300 установлено микродифракцией.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить новые для самородного серебра гексагональные модификации. Поскольку эти структурные модификации отличаются различной последовательностью слоев в плотнейших упаковках, их следует отнести к политипам самородного серебра. В соответствии с рекомендациями (Некоторые вопросы. . ., 1977) предлагается обозначать эти структурные модификации как серебро- $2H$  (двуслойная гексагональная упаковка) и серебро- $4H$  (четырёхслойная гексагональная упаковка) в отличие от кубического серебра с гранецентрированной ячейкой (серебро- $3C$ ). Закономерные сростки различных политипов в одних и тех кристаллах серебра образованы по закону параллельности плоскостей (111) кубической модификации и базальных плоскостей (10 $\bar{1}0$ ) гексагональных модификаций. Очевидно, что формирование различных политипных модификаций происходило в одинаковых физико-химических условиях минералообразования; их возникновение, вероятнее всего, связано с ростовыми явлениями. Политипия самородного серебра способствовала его медленная кристаллизация из первичного гелевого вещества; не исключено, что гексагональные модификации являются метастабильными формами ранних стадий роста. Об этом, в частности, может свидетельствовать резко уменьшающаяся частота встречаемости политипов серебра в ряду  $3C-4H-2H$ . Ошибки в последовательности наложения слоев, возникающие при росте серебра- $4H$  (. . . АВАС. .) и - $2H$  (. . . АВ АВ. .), — вероятно, стабилизировались примесями главным образом Sb, Bi, Cu и Fe. В то же время нельзя считать примеси главным фактором возникновения некубических политипов серебра; известны его разновидности, содержащие те же примеси в гораздо больших количествах и сохраняющие вместе с тем кубическую структуру (Минералы, 1960).

Распространение гексагональных модификаций серебра, по-видимому, не ограничивается рудами рассматриваемых месторождений. Так, в одной из опубликованных работ (Чеботарев и др., 1976) приведена дебаеграмма гипергенного серебра одного из золоторудных месторождений Узбекистана, некоторые межплоскостные расстояния которой (2.26, 1.659, 1.010, табл. 2) отвечают возможной гексагональной фазе, присутствующей в смеси с кубической.

**Физические свойства.** Изучена дисперсия отражения и вариации твердости микровдавливания самородного серебра. Отражение измерено Л. Н. Вяльсовым на приборе «ПИОР» (объектив  $3\delta$  фирмы Лейтц с эффективной апертурой 0.1, направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения). Эталон—пирит. Относительная погреш-

ность измерений  $\pm 2\%$ . Исследованные зерна самородного серебра изотропны, двуотражения и анизотропия в воздухе не наблюдаются, что объясняется безусловным преобладанием кубической модификации в образцах.



Отражение заметно ниже, чем указывается в справочниках (Безсмертная и др., 1973); характер дисперсии отражения ( $R$ , %) в видимой области спектра (длины волн, нм) аналогичен известному для самородного серебра (рис. 5): 67.0 — 440, 69.4 — 460, 71.5 — 480, 73.6 — 500, 75.0 — 520, 76.5 — 540, 77.8 — 560,

Рис. 5. Кривые дисперсии отражения самородного серебра.

1 — пластинчатые выделения смеси кубической и гексагональной модификаций, 2 — по М. С. Безсмертной и др. (1966).

78.8 — 580, 79.6 — 600, 80.2 — 260, 80.9 — 640, 81.5 — 660, 82.0 — 680, 82.5 — 700, 83.0 — 720, 83.5 — 740.

Твердость самородного серебра измерена на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по NaCl. По 50 замерам 10 образцов величины твердости варьируют в пределах 51—59 кгс/мм<sup>2</sup>, составляя в среднем  $53.5 \pm 5$  кгс/мм<sup>2</sup>. Форма отпечатков индентора изотропная.

#### ВЫВОДЫ

1. В золото-серебряных рудах одного из месторождений Северо-Востока СССР обнаружены новые гексагональные модификации самородного серебра, находящиеся в закономерном сростании с кубическим серебром. Новые модификации отнесены к политипам: Ag-2H ( $a=2.93 \pm 0.01$  Å,  $c_0=4.79-0.01$  Å,  $c/a=1.63$ ,  $\rho_{\text{репнт}}=10.11$ ) и Ag-4H ( $a_0=2.93 \pm 0.01$  Å,  $c_0=(10.11 \pm 0.04)$  Å,  $1/2 c/a=1.72$ ,  $\rho_{\text{репнт}}=9.53$ ). Параметр элементарной ячейки кубического серебра (Ag-3C) с примесями Cu, Fe, Cr и Ni —  $4.084 \pm 0.005$  Å, самородного серебра с примесями Sb, Bi, Au —  $4.077 \pm 0.005$  Å. Измеренный удельный вес смеси кубической и гексагональных модификаций самородного серебра 10.35. Количество политипов серебра в их природных смесях резко убывает в ряду модификаций 3C—4H—2H. Закон сростаний — 111 (3C) || 1010 (4H, 2H).

Характерные для гексагонального серебра линии на дебаграммах следующие: 2.241, 1.668, 1.286, 1.213, 1.199, 1.160 и 1.00.

2. Свойственная самородному серебру политипия, возможно, является причиной низкой растворимости в серебре ближайших структурных аналогов его кубической модификации — золота и меди.

3. Политипы серебра образованы при перекристаллизации тонкодисперсных выделений этого минерала, имеющих первичную гелевую природу. Возможно, что его гексагональные политипы являются метастабильными образованиями, возникновение которых определяется медленной скоростью роста кристаллических индивидов. Примеси, присутствующие в серебре в количестве долей процента, играют роль стабилизаторов ошибок в последовательности наложения слоев кристаллической структуры.

4. Серебросодержащие минеральные ассоциации сформированы в позднюю стадию процесса рудоотложения в золото-серебряных рудах формации малых глубин. Выделяется узкий парагенезис самородного серебра с поздними генерациями пирита, халькопирита, галенита, блеклых руд и ортогенетическая ассоциация этого минерала с аргентитом и сложными сульфосолями серебра.

## Литература

- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н., Агроскин Л. С. (1973). Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. «Недра».
- Вернадский В. И. (1904). Опыт описательной минералогии. Т. 1, СПб.
- Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Пряхина Л. И., Полякова Р. С. (1966). Металлические свойства элементов периодической системы. «Наука».
- Минералы. Справочник. (1960). Т. 1. «Наука».
- Некоторые вопросы минералого-кристаллографической номенклатуры. (1977). ЗВМО, вып. 6.
- Петровская Н. В., Новгородова М. И., Фролова К. Е., Цепин А. И. (1978). Кюстелит и проблема прерывности в ряду Au—Ag. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3.
- Рамдор П. (1962). Рудные минералы и их сростания. ИЛ.
- Сахарова М. С., Батракова Ю. А., Ряховская С. К. (1976). Влияние анионного состава раствора на процесс соосаждения золота и серебра на сульфидах. Геохимия, № 6.
- Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. (1968). Электронная микроскопия тонких кристаллов. «Мир».
- Чеботарев Г. М., Волков Ю. А., Тропенок Н. В. (1976). О самородном серебре из Марджанбулака (Зап. Узбекистан). Зап. Узб. отд. Всесоюз. минер. общ., вып. 29.
- A S T M (1952). X-ray diffraction data Cards, 2—1445. Philadelphia.
- Somani S., Clark L. (1966). The occurrence of an  $Ag_6Sb$  phase at Cobalt. Ontario. Canad. Miner., v. 8, pt. 5.

Поступила в редакцию  
17 июля 1978 г.