

УДК 549.27(470.5)

## ОБРАЗОВАНИЕ АКАНТИТА $Ag_2S$ НА САМОРОДНОМ И ТЕХНИЧЕСКОМ СЕРЕБРЕ

**Т.П. Нишанбаев<sup>1</sup>, М.А. Рассомахин<sup>1</sup>, В.В. Шиловских<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Ильменский государственный заповедник, г. Миасс, [tursyn@mineralogy.ru](mailto:tursyn@mineralogy.ru), [miha\\_rassomahin@mail.ru](mailto:miha_rassomahin@mail.ru)

<sup>2</sup> СПбГУ, Научный парк СПбГУ, ресурсный центр «Геомодель», г. Санкт-Петербург,  
[vova\\_bel@mail.ru](mailto:vova_bel@mail.ru)

## ACANTHITE $Ag_2S$ FORMATION ON THE NATIVE AND TECHNICAL SILVER

**T.P. Nishanbaev<sup>1</sup>, M.A. Rassomahin<sup>1</sup>, V.V. Shilovskih<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Ilmen State Reserve, Miass, [tursyn@mineralogy.ru](mailto:tursyn@mineralogy.ru), [miha\\_rassomahin@mail.ru](mailto:miha_rassomahin@mail.ru)

<sup>2</sup> Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg State University research park,  
Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL), Saint-Petersburg,  
[vova\\_bel@mail.ru](mailto:vova_bel@mail.ru)

Охарактеризованы образования акантита на самородном серебре из месторождений Сарбайское (Казахстан) и Дукат (Магаданская область) при комнатных температурах, естественном атмосферном давлении, сезонном колебании влажности из газовой фазы в присутствии гипса и сульфидов – галенита, сфалерита, пирита, халькопирита, ковеллина. Обнаружена также кристаллизация акантита на техническом серебре в вакуумной камере электронного микроскопа.

Илл. 8. Библ. 5.

*Ключевые слова:* акантит, серебро.

Formation of the acanthite on native silver from Sarbayskoye (Kazakhstan) fields, the Ducat (Magadan region) are characterised at the room temperatures, natural atmospheric pressure, seasonal fluctuation of humidity from a gas phase in the presence of sulfides – a galena, sphalerite, pyrite, chalcopyrite, covellite and sulfate of calcium (gypsum). And also crystallization of an acanthite on technical silver in the vacuum camera of an SEM.

Figures 8. References 5.

*Key words:* acanthite, silver.

Акантит встречается во многих полиметаллических месторождениях, содержащих серебро, в виде пластинок, псевдоморфоз по самородному серебру и другим минералам серебра, а также в виде «серебряной черни» – порошковатых агрегатов, состоящих из микроскопических кристалликов (Минералы, 1960).

В 2012 году при работе с фондовым минералогическим материалом в Естественно-научном музее Ильменского государственного заповедника (далее – Музей ИГЗ) на образцах с самородным серебром из Сарбайского железорудного месторож-

дения (Казахстан) и золото-серебряного месторождения Дукат (Россия, Магаданская область) были обнаружены новообразованные кристаллы чёрного цвета, диагностированные как акантит – сульфид серебра  $Ag_2S$ , в том числе на техническом серебре в вакуумной камере электронного микроскопа.

### Характеристика новообразований акантита

Образцы с самородным серебром (рис. 1) были собраны на Сарбайском железорудном месторождении и переданы в музей Ю.С. Кобяшевым в

1988 г. За время нахождения в хранилище минералогических фондов музея на протяжении 24 лет в естественных неконтролируемых атмосферных условиях на самородном серебре выросли шиповидные скелетные кристаллы и друзы акантита размером до 1 миллиметра и более (рис. 2).

Образование кристаллов акантита на самородном серебре происходит на открытых участках. Погружённые в кальцит и гипс веточки серебра сохраняют первозданный вид – серебристый цвет и блестящую поверхность. В прозрачном гипсе отчётливо видно, что в глубине «проволочное» серебро чистое, поверхность блестящая и ребристая вдоль удлинения, тогда как выходящие на дневную поверхность концы серебряной проволоки обросли кристаллами акантита (рис. 3). В образцах с самородным серебром присутствуют и другие сульфиды – пирит и халькопирит.



*Рис. 1.* Проволоковидное самородное серебро. Сарбайское железорудное месторождение, Казахстан. Ширина снимка 7 см. Музей ИГЗ, обр. № 3345. Фото: Т.П. Нишанбаев.

*Fig. 1.* A wire of native silver. Sarbay iron deposit, Kazakhstan. The view width is 7 cm. Museum of Ilmeny State Reserve, sample no. 3345. Photo by T.P. Nishanbaev.



В 2007 году Т.П. Нишанбаевым на золото-серебряном месторождении Дукат (Магаданская область) были собраны образцы родонита с включениями самородного серебра и сульфидов – сфалерита, галенита, пирита, халькопирита, ковеллина. Образцы были отбиты от крупных свежих штупфов на борту небольшого карьера. После отбора образцы неоднократно были помыты водой и хранились в закрытой картонной коробке в рабочем кабинете.

Через семь лет при просмотре образцов в 2014 г. на их сколовой поверхности были также обнаружены скелетные игольчатые шиповидные кристаллы акантита, наросшие на вскрытые зёрна самородного серебра (рис. 4).

Диагностика акантита подтверждена рентгеноструктурным анализом (основные отражения соответствуют эталонным) и химическим каче-



*Рис. 2.* Скелетные кристаллы акантита, обрастающие проволоковидное серебро на гипсе. Сарбайское железорудное месторождение, Казахстан. Ширина снимка 12 мм. Музей ИГЗ, обр. № 16877. Фото: Т.П. Нишанбаев.

*Fig. 2.* Skeletal acanthite crystals covered a wire native silver on gypsum. Sarbay iron deposit, Kazakhstan. The view width is 12 mm. Museum of Ilmeny State Reserve, sample no. 16877. Photo by T.P. Nishanbaev.

*Рис.3.* Копьевидные кристаллы акантита на открытых частях проволоковидного серебра. В прозрачном гипсе видно чистое проволоковидное серебро. Сарбайское железорудное месторождение, Казахстан. Ширина снимка 2.4 мм. Музей ИГЗ, обр. № 16877. Фото: Т.П. Нишанбаев.

*Fig. 3.* Spear acanthite crystals in the open segments of the wire silver. Native silver free of acanthite crystals is seen inside the transparent gypsum. Sarbay iron deposit, Kazakhstan. The view width is 2.4 mm. Museum of Ilmeny State Reserve, sample no. 16877. Photo by T.P. Nishanbaev.

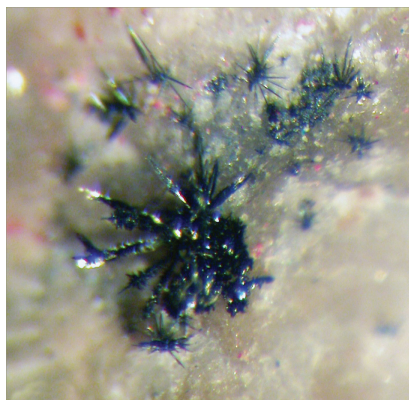


Рис. 4. Друзы копьевидных кристаллов акантита на кварце в кварц-родонитовой породе. «Точка роста» – самородное серебро. Месторождение Дукат, Магаданская область. Ширина снимка 2.4 мм. Фото: Т.П. Нишанбаев.

Fig. 4. Druses of spear acanthite crystals grown on native silver in the quartz-rhodonite rock. Dukat deposit, Magadan district. The view width is 2.4 mm. Photo by T.P. Nishanbaev.

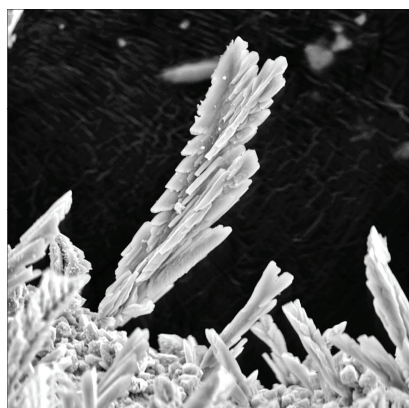


Рис. 6. Два морфологических типа акантита: субизометричный (у основания) и сноповидный. Сарбайское железорудное месторождение, Казахстан. Ширина снимка 3.6 мм. Музей ИГЗ, обр. № 16877. SEM Vega-3 Tescan. Фото: И.А. Блинов.

Fig. 6. Two morphological types of acanthite: subisometric (at the basement) and sheaf. Sarbay iron deposit, Kazakhstan. The view width is 3.6 mm. Museum of Ilmeny State Reserve, sample no. 16877. Vega-3 Tescan SEM. Photo by I.A. Blinov.

ственным анализом, выполненном на электронном микроскопе с энерго-дисперсионным анализатором Vega-3 Tescan (рис. 5, 6). Присутствие Cu на спектре может быть связано с изоморфной примесью в акантите.

Образование акантита на поверхности технического серебра обнаружил В.В. Шиловских. Техническое металлическое серебро для стандартизации микронзонда от Geller Microanalytical Laboratory оформлено в шашку 2.5 мм в диаметре. Шашки стандартов собраны в кассету из 37 стандартов, среди которых есть силикаты и сульфид ( $\text{FeS}_2$ ), но непосредственно стандарты друг с другом не контактируют. Шашка напылена слоем углерода 20 нм. Стандарты хранятся в вакуумной камере электронного микроскопа HITACHI S-3400N, куда периодически кратковременно впускается воздух.

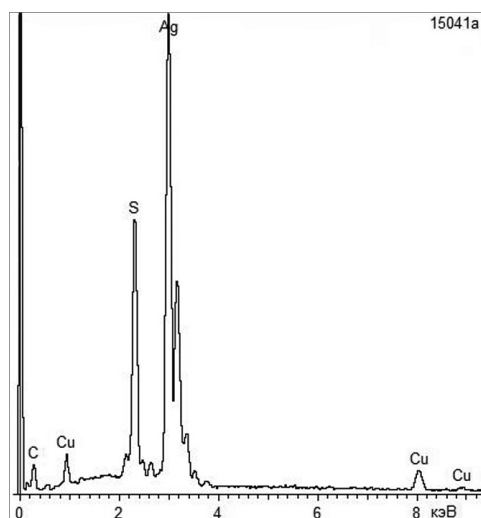


Рис. 5. ЭДС акантита.  
Fig. 5. EDS of acanthite.

Кристаллы акантита на поверхности серебра были замечены через полгода после вскрытия вакуумной заводской упаковки и работы со стандартом. Примечательно, что акантит образовался и на поверхности серебряной матрицы, в которую залиты стандарты соединений  $\text{SrF}_2$  и  $\text{InAs}$ , и на контакте серебра и стандартов.

Акантит образуется на серебре одиночными кристаллами, локальными друзами (рис. 7) и площадными друзовыми корочками (рис. 8). Кристаллы акантита чечевицевиidного облика достигают размера 0.1 мм, огранены ясно выраженными гранями с субпараллельной штриховкой. Химический состав акантита в точке а, мас. %: Ag 83.79; S 12.93; Fe 3.28; сумма 100; в точке b – Ag 84.38; S 13.15; Fe 2.47; сумма 100. Содержание серебра в точке с – 99.9 мас. %.

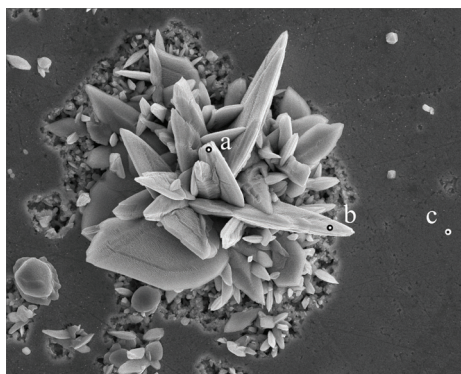


Рис. 7. Друза кристаллов акантита на серебре, окруженная каверной растворения. Ширина снимка 0.6 мм. РЭМ HITACHI S-3400N. Фото: В.В. Шиловских.

Fig. 7. Druse of acanthite crystals on silver surrounded by a diffuse cavern. The view width is 0.6 mm. HITACHI S-3400N SEM. Photo by V.V. Shilovskikh.

### Обсуждение наблюдений

На рисунке 6 отчетливо различаются два морфологических типа акантита, образовавшихся на поверхности проволочного самородного серебра. Первый тип акантита, непосредственно покрывающий плотным кристаллическим агрегатом «проволоку» самородного серебра, состоит из мелких кристаллов изометричного облика. Второй тип – относительно крупные перьевидные (скелетные) удлиненные индивиды, выступающие из агрегата акантита первого типа.

Причины различий в морфологии и размерах кристаллов между двумя типами акантита при их одновременной кристаллизации, на наш взгляд, могут быть следующими. 1) Перьевидный удлиненный акантит представлен двойниками; входящий угол двойника мог обеспечить большую относительную скорость роста. 2) Возможно, вследствие «режима голодания» скелетный рост некоторых индивидов привёл к захвату пространства с диффундирующими строительными частицами и их преимущественному росту.

Наши наблюдения указывают на то, что в первых двух случаях акантит кристаллизовался на самородном серебре из газовой фазы при комнатной температуре, естественном атмосферном давлении, сезонном колебании влажности в присутствии на некотором удалении гипса и сульфидов – галенита, сфалерита, пирита, халькопирита, ковеллина.

При обсуждении описываемого наблюдения В.А. Попов (Институт минералогии УрО РАН, Миасс) предложил для объяснения иметь в виду и дру-

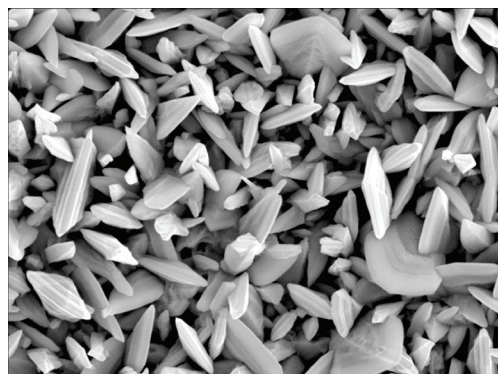


Рис. 8. Друзовая корочка акантита на техническом серебре. Ширина снимка 0.1 мм. РЭМ HITACHI S-3400N. Фото: В.В. Шиловских.

Fig. 8. Druse of acanthite on technical silver. The view width is 0.1 mm. HITACHI S-3400N SEM. Photo by V.V. Shilovskikh.

гие механизмы: механизм ПЖК-роста (пар–жидкость – кристалл) и механизм встречной диффузии в плёночном растворе, образовавшемся в результате мытья образцов водой. Плёночный раствор в образце облегал одновременно имеющиеся сульфиды и серебро, что привело к растворению минералов, миграции компонентов преимущественно в пределах плёнки и кристаллизации акантита на поверхности самородного серебра.

Рост кристаллов  $Ag_2S$  в вакуумной камере электронного микроскопа по контакту фаз и условия хранения стандартных образцов исключают возможность образования акантита только вследствие попадания на поверхность серебра серосодержащего загрязнения. Можно предположить, что образование акантита происходит по механизму коррозии с переносом серы через газовую фазу. В пользу этого предположения говорит и то, что в вакуумной камере при пониженном давлении увеличивается доля серы в газовой фазе за счет возгонки серосодержащих соединений.

Известны различные способы получения сульфида серебра (акантита): прямым синтезом из простых веществ при температуре выше  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; окислением металлического серебра сероводородом в присутствии влаги или кислорода воздуха; осаждением из растворов с помощью реакций ионного обмена; взаимодействием серебра и его соединений с серой, сероводородом или сульфидными (Самсонов, Дроздова, 1972). В результате этих взаимодействий образуются «дендритовые, скелетные, сетчатые, проволочные, колосовидные кристаллы и неправильные выделения» (там же).

В естественных условиях акантит образуется в результате коррозии серебра в воздушной и водной среде, в почве. Явление широко распространено в бытовой и музейной сфере (почернение серебряных ювелирных изделий, столовых приборов, монет, археологических серебряных предметов и т. д.). В приборостроении, электротехнике и электронике коррозионные процессы на серебряных контактах и проводниках, приводящие к образованию кристаллического сульфида серебра, нарушают функционирование изделий (Рачев, Стефанова, 1982). Для повышения коррозионной стойкости серебра используются различные способы: легирование, оксидирование, родирование, покрытие пассивирующими слоями (Королёва и др., 2003). Для временной защиты при хранении и транспортировке широко используются ингибиторы-консерванты (Розенфельд, Персианцева, 1985).

В местах дефектов защитного слоя развивается питтинговая коррозия, имеющая вид точечных язв. В нашем случае этот процесс наблюдается на эталоне технического серебра – акантит образуется в местах нарушения графитового слоя, нанесённого на стандарт серебра (см. рис. 7). Это необходимо учитывать при хранении стандартов.

Отмеченное в статье явление происходит, по-видимому, и с другими минералами, но с менее заметными результатами, с меньшими скоростями реакций.

Авторы признательны В.А. Попову и Е.В. Белогуб за консультации, советы и активное обсуждение минералогических наблюдений, а также Е.Д. Зенович и И.А. Блинову за помощь в диагностике минералов.

Исследования минералов проведены в аналитическом Центре коллективного пользования Института минералогии УрО РАН (г. Миасс) и в ресурсном центре «Геомодель» Научного парка СПбГУ (Санкт-Петербург).

### Литература

- Королёва Е.В., Балмасов А.В., Мясникова О.С.* Формирование пассивирующих слоев на поверхности серебра // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. Вып. 8. С. 150–152.
- Минералы. Справочник. Том 1. М.: АН СССР, 1960. 617 с.
- Рачев Х., Стефанова С.* Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982. 520 с.
- Розенфельд И.Л., Персианцева В.П.* Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 278 с.
- Самсонов Г.В., Дроздова С.В.* Сульфиды. М.: Металлургия. 1972. 304 с.

*Поступила в редакцию 12 мая 2015 г.*