

НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОСОЛЕЙ

Магарилл С.А., Борисов С.В., Первухина Н.В.

В работе рассмотрены структурные особенности ряда ртутьсодержащих минералов, существенные для изучения механизмов миграции ртути при твердофазных и иных превращениях. Наряду с минералогическими данными кристаллохимический анализ дает возможность установить конкретные закономерности совместного кристаллогенезиса минералов, вероятные механизмы фазовых превращений для этого класса веществ, пути миграции тяжелых катионов Hg и замещающих ртуть Pb, Ag, Cu и др., понять динамику состава «устойчивых» структур. Этот круг вопросов важен с точки зрения экологии, в связи с особенностями поведения ртути, свинца и других тяжелых токсичных металлов и путей их миграции в природе при вариации внешних условий.

Природные объекты, концентрирующие ртуть и те из них, которые, будучи вовлеченными в производственную деятельность человека, поставляют ртуть в окружающую среду представляют собой: а) собственно ртутные месторождения; б) ртутьсодержащие месторождения и породы, зараженные ртутью вследствие развития в них наложенных ореолов; в) техногенные источники. Научно-технический прогресс ведет к увеличению содержания ртути в атмосфере: установлено, что многократное возрастание концентраций ртути в датированных слоях шитового ледника Гренландии за последние десятилетия прошлого века напрямую связано с резким увеличением добычи ртути за тот же период. Эти и другие подобные данные свидетельствуют о нарастании опасности ртутного заражения в глобальном масштабе. В этой ситуации необходимо уверенное знание природных и техногенных источников поступления ртути в окружающую среду и способов ее миграции в различных средах. Ртуть, вследствие высоких миграционных свойств, принимает активное участие в различных природных процессах и обогащает в той или иной степени рудные месторождения самого различного состава. Формирование ртутных и ртутьсодержащих рудных месторождений сопровождается, как известно, развитием различных (литохимических, гидрохимических и газовых) ореолов ртути. Преобразование их сопровождается переходом ртути в почву, воду и атмосферу, подвижные равновесия ртути и ее соединений в этих средах определяют роль данного источника ртути в окружающей среде.

Сульфосоли составляют почти половину известных природных сульфидов (более 100 минеральных видов). Среди других сульфосолей кристаллохимическими особенностями выделяются сульфосоли относительно мелких катионов Cu, Ag, Hg. Для них характерно присутствие атомов As, реже Sb в тройной зонтичной координации в виде обособленных друг от друга радикальных групп AsS_3 и SbS_3 , ребра которых соизмеримы с размерами полиэдров катионов, чаще всего тетраэдров (CuS_4 , AgS_4 и HgS_4). Кристаллические структуры многих природных сульфосолей, несмотря на сложный катионный состав, представляют собой усложненные модификации структурного типа сфалерита (ZnS) [1]. К таким тетраэдрическим сфалеритоподобным сульфосолям относится большая группа ртутьсодержащих минералов: галхит, акташит, новацкит, сталдерит, блеклые руды и др.

В 1975 году была расшифрована структура галхита из Якутии (месторождение Гал-Хая), для которого предложена формула $HgAsS_2$. В том же году опубликованы данные о кристаллической структуре галхита из Невады (рудник Гетчелл), состав которого существенно другой: $(Hg, Cu, Zn)_6(Tl, \square)As_4S_{12}$ (\square - здесь и далее обозначение вакантной позиции) - в катионной части появился атом Tl, относительное содержание As уменьшено.

Нами проведено исследование особенностей состава минерала галхита месторождений Гал-Хая (Якутия) и Чаувай (Кыргызстан) и уточнение кристаллической структуры минерала месторождения Чаувай [2]. Красные монокристаллы минерала относятся к кубической сингонии:

пр. гр. $I\bar{4}3m$, $a = 10.4144(1) \text{ \AA}$, $V = 1129.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z=2$; для полученного при уточнении состава $[(Cu,Zn)_{0.98}Hg_{4.83}\square]_6(Cs_{0.71}Tl_{0.14}\square)(As_{3.44}Sb_{0.56})_4S_{12}$, $R=0.0203$. В элементарной ячейке структуры галхита сохраняются лишь 12 катионных тетраэдров $(Hg,Cu)S_4$ [$(Hg,Cu)-S = 2.5068(3) \text{ \AA}$] из 32 положенных для структурного типа сфалерита. Еще 8 превращаются в «зонтики» $(As,Sb)S_3$ [$(As,Sb)-S = 2.2804(4) \text{ \AA}$] в связи с отсутствием у них одной из S-вершин. Эти анионные вакансии образуют тетраэдрические «кластеры» с центрами в (000) и $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. В результате в трехмерном тетраэдрическом каркасе сфалерита образуются большие полости, занятые крупными катионами $(Cs,Tl)^+$, окруженными 12-вершинными полиэдрами Лавеса $[(Cs,Tl)-S = 3.8837(4) \text{ \AA}]$. Ковалентные

связи As-S и (Hg,Cu)-S образуют своеобразные «коконы» вокруг крупных одновалентных катионов (Cs,Tl) (гептапараллелоэдры Федорова), заполняющие все пространство с образованием «ячеистой» структуры (рис. 1а, б).

Ртутьсодержащая сульфосоли – минерал акташит $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ – была открыта в 1965 году в полисульфидных рудах ртутного месторождения Акташ (Горный Алтай, Россия). Свойства акташита не постоянны и зависят от содержания основных и примесных компонентов состава. Нами проведено уточнение структуры акташита с учетом поглощения и при контроле химического состава образца [3]. Кристаллы акташита относятся к тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=13.7500(4)$, $c=9.3600(3)$ Å, $V=1532.54(8)$ Å³, пр. гр. $R\bar{3}$, $Z=3$, $R=0.043$. Формула акташита, полученная в результате уточнения структуры – $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$. Атомы Hg и Cu имеют тетраэдрическое окружение из атомов серы с расстояниями Hg-S и Cu-S, лежащими в интервале 2.488(6)-2.490(6) Å и 2.271(6)-2.375(6) Å соответственно. Атомы As имеют зонтичную координацию с тремя расстояниями As-S 2.254(7)-2.311(5) Å. Одинаково ориентированные HgS_4 - и CuS_4 -тетраэдры, объединяясь вершинами, образуют каркас, аналогичный каркасу из ZnS_4 -тетраэдров в структуре сфалерита. Катионная группировка, окруженная кубооктаэдром серы – блок $(\text{As}_4\text{S}_{12})^{12-}$ несомненно является «изюминкой» структуры [3] (рис. 2а, б).



Рис. 1. а) вишнево-красные кристаллы галхаита; б) гептопараллелоэдр Федорова в структуре галхаита.

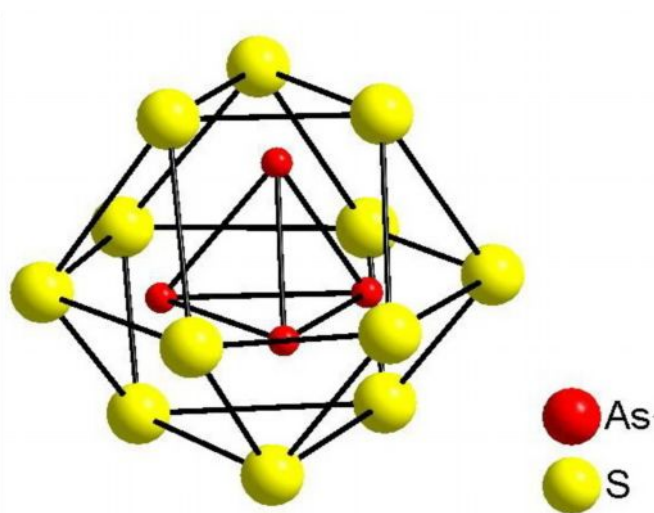


Рис. 2. а) металлически-серые зерна акташита в кварце; б) блок $(\text{As}_4\text{S}_{12})^{12-}$ в структуре акташита.

К тетраэдрическим сфалеритоподобным сульфосолям относят так называемые блеклые руды – изоморфную группу минералов с формулой $\text{Me}_{12}\text{X}_4\text{S}_{13}$, где Me – Cu и частично замещающие ее металлы (Zn, Fe, Ag, Hg), X – As, Sb [4]. Блеклые руды можно рассматривать как непрерывный изоморфный ряд, крайние члены которого представлены Sb-тетраэдритом $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ и As-теннантитом $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$. Обогащенные ртутью блеклые руды часто называют швацитами. Нами были исследованы состав и кристаллическое строение Hg-теннантита – швацита из

месторождения Акташ (Алтай) (Рис. 3а) [5]. Темно-серые монокристаллы минерала относятся к кубической сингонии: пр. гр. $I\bar{4}3m$, $a=10.2890(1) \text{ \AA}$, $V=1089.2(1) \text{ \AA}^3$, $d=4.99 \text{ г/см}^3$, $Z=2$ для состава $\text{Cu}_6(\text{Cu}_{5,26}\text{Hg}_{0,75})(\text{As}_{2,83}\text{Sb}_{1,17})\text{S}_{13}$, $R = 0.0177$. В основе структуры, как и в структуре галхаита, лежит каркас из одинаково ориентированных $(\text{Cu,Hg})\text{S}_4$ -тетраэдров, связанных вершинами $[(\text{Cu,Hg}) - \text{S} = 2.3452(8) \text{ \AA}]$. Однако, в отличие от галхаита, катионных вакансий в сфалеритовой матрице у швацита нет, а центры $[\text{Cu}_6]$ -октаэдров в (000) и $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ заняты так называемым «тринадцатым атомом» серы, по поводу которого были разные соображения [1]. В нашем образце этот атом установлен, и, следовательно, шесть атомов $[\text{Cu}_6]$ -октаэдра ($\text{Cu}-\text{Cu} = 3.144 \text{ \AA}$) (рис. 3б) оказываются в треугольной координации по сере, так что окружающий тетраэдрическую «кластерную» анионную вакансию полиэдр Лавеса занят «шестикрылой вертушкой» (spinner) из треугольников CuS_3 $[(\text{Cu} - \text{S} = 2.223(1)-2.245(1) \text{ \AA})$ с общей вершиной в «тринадцатом атоме» серы (рис. 3в).

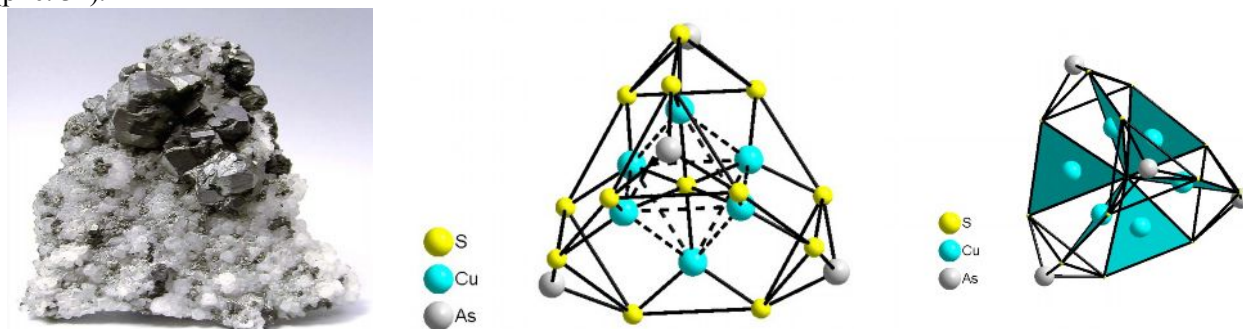


Рис. 3. а) кристаллы Hg-теннантита; б) полиэдр Лавеса вокруг кластера $[\text{SCu}_6]$ в структуре швацита; в) «spinner» из треугольников CuS_3 в структуре швацита.

Среди ртутьсодержащих сульфосолей существует несколько соединений, сочетающих структурные свойства сульфосолей с добавочными полисульфидными группами. К ним относится минерал ливингстонит HgSb_4S_8 , содержащий в своей структуре дисульфидную $[\text{S}_2]^{2-}$ группу (Рис. 4). Имеющиеся у нас образцы ливингстонита из месторождения Хайдаркан (Кыргызстан) позволили уточнить его кристаллическую структуру на современном уровне [6]. Параметры ячейки ливингстонита HgSb_4S_8 : $a = 30.1543(10)$, $b = 3.9953(2)$, $c = 21.4262(13) \text{ \AA}$, $\beta = 104.265(1)^\circ$, $V = 2501.7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 5.013 \text{ г/см}^3$, пр. гр. $A2/a$, $R = 0.031$. Подтверждено, что ливингстонит относится к кристаллам со слоисто-стержневой структурой (rod-layers). В одном типе слоев двойные цепи Sb_2S_4 связаны дисульфидными группами $[\text{S}_2]^{2-}$ ($\text{S}-\text{S} = 2.078(2) \text{ \AA}$), в другом типе – катионами Hg^{2+} . Отметим, что ливингстонит по объективным характеристикам своей структуры – по геометрии и масштабу плотноупакованных сеток-плоскостей – хорошо вписывается в семейство родственных по составу минералов (от киновари и стибнита до блеклых руд), чем, вероятно, и объясняются его ассоциации-срастания с ними.



Рис. 4. Темно-коричневые столбчатые кристаллы ливингстонита на ангидрите.

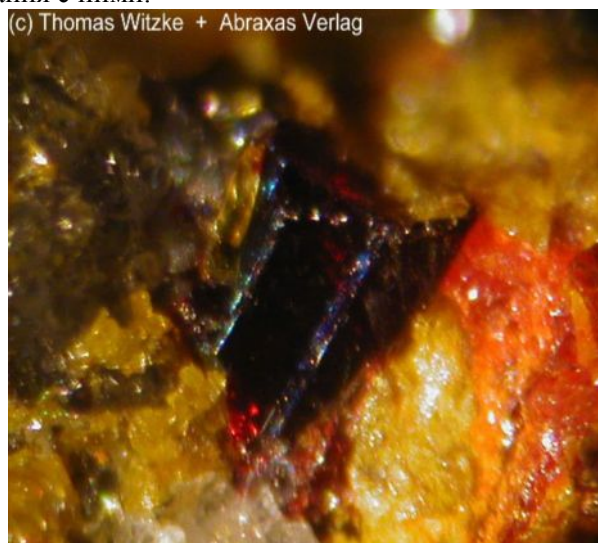


Рис. 5. Темно-коричневый призматический кристалл лаффитита.

Открытый в Высоких Альпах и описанный в 1974 году минерал лаффитит AgHgAsS_3 был затем найден в Неваде и структурно изучен на природных и синтетических образцах (Рис. 5). В 1986 году было сообщено о находке лаффитита в месторождении Чаувай (Южная Киргизия), причем в составе указано на присутствие сурьмы в позиции мышьяка. Образцы лаффитита из этого месторождения стали предметом изучения его состава и кристаллической структуры на современном методическом уровне [7]. Исследование кристаллической структуры показало, что это соединение с формулой $\text{AgHg}(\text{As,Sb})\text{S}_3$ содержит около 10% атомов Sb в позиции As^{3+} (пр. гр. Аа, $a=7,7560(31)$, $b = 11,3340(4)$, $c = 6,6650(3)$ Å, $\beta = 115,233(4)^\circ$, $Z=4$, $R = 0,0273$). Было показано, что лаффитит из Чаувая, лаффитит из Высоких Альп и лаффитит из Невады представляют собой один минерал с обычной для сульфосолей вариацией состава в данном случае в позиции трехвалентного катиона. Анизотропия химических связей привела к искажению высокосимметричного структурного типа PbS, так что анионы, формально находясь в пределах объемов катионных октаэдров, существенно смещены из их центров, соответственно, координация катионов снижается до тетраэдрической и зонтичной.

Работа поддержана РФФИ, грант №08-05-00087.

Литература

1. Победимская Е.А., Каплунник Л.И., Петрова И.В. Кристаллохимические классификации сульфидов и сульфосолей // Итоги науки и техники. Кристаллохимия, 1991. Т.25. - С. 119-214.
2. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А. Новые данные о составе и кристаллической структуре галхаита $(\text{Hg,Cu})_6(\text{Cs,Tl})(\text{As,Sb})_4\text{S}_{12}$ // ЗРМО. №2. 2009. - С. 83-92.
3. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А., Куратьева Н.В. Уточнение и кристаллохимический анализ структуры акташита $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ - месторождение Акташ // ЗРМО. №2. 2009. - С. 75-82.
4. Мозгова Н.Н., Цетин А.И. Блеклые руды. - М: «Наука», 1983. – 279 с.
5. Первухина Н.В. Борисов С.В., Магарилл С.А., Васильев В.И., Куратьева Н.В., Козлова С.Г. Уточнение кристаллической структуры As-швацита $\text{Cu}_6(\text{Cu}_{5,26}\text{Hg}_{0,75})(\text{As}_{2,83}\text{Sb}_{1,17})\text{S}_{13}$ (месторождение Акташ, Горный Алтай) // Ж. структ. химии (в печати).
6. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А., Куратьева Н.В., Васильев В.И. Кристаллографический анализ структуры ливингстонита HgSb_4S_8 по уточненным данным // Кристаллография (в печати).
7. Первухина Н.В. Борисов С.В., Магарилл С.А., Васильев В.И., Куратьева Н.В. Уточнение и кристаллографический анализ структуры Sb-содержащего лаффитита $\text{AgHg}(\text{As,Sb})\text{S}_3$ из Чаувая (Киргизия) // Ж. структ. химии (в печати).

NEW STRUCTURAL AND CRYSTAL CHEMICAL RESEARCH OF NATURAL MERCURY-CONTAINING SULFOSALTS

Magarill S.A., Borisov S.V., Pervukhina N.V.

We have considered structure features of some mercury-containing minerals, which are important for a study of mercury migration ways upon solid-phase and other transformations. The crystal chemical analysis, along with mineralogical evidence, provides establishing particular regularities of the joint mineral crystallogeneses, possible mechanisms of phase transformations for those substances, the migration ways of heavy Hg cations and Hg-substituting Pb, Ag, Cu, etc., and understanding the dynamics of the composition of “stable” structures. These problems are essential from an ecology standpoint due to peculiarities in the behavior of mercury, lead, and other heavy toxic metals and migration ways in nature under varying outer conditions.