ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ РЕДКИХ РТУТНЫХ МИНЕРАЛОВ И РОЛЬ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИЗУЧЕНИИ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕДАХ

Магарилл С.А., Борисов С.В., Первухина Н.В., Корольков И.В., Васильев В.И.

Проблема природных и техногенных путей миграции ртути имеет большое значение. Один из факторов, отражающих миграцию ее в минеральных ассоциациях - изменение кристаллохимических параметров природных соединений при изменении состава окружающей среды и других внешних условий. Информацию можно получить, изучая и сравнивая структуры ртутных минералов, роль которых как промежуточных звеньев на пути: первичные рудные концентрации ртути - подземные и поверхностные воды - атмосфера - достаточно велика. Исследовано строение ряда редких ртутных минералов, главная особенность которых - преобладание числа катионов Hg в их составе над анионами.

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть - весьма рассеянный и подвижный элемент, сравнительно легко меняющий свое поведение в различных природных условиях, элемент с разнообразными типами химических связей и чрезвычайно важный для экологического фона на планете. Изучение природных и техногенных путей миграции ртути представляет большой интерес при оценке экологической обстановки. Сибирь, включающая ряд крупных ртутных месторождений, таких как Акташское, Чаганузунское, Сухонькое, Красногорское (Горный Алтай); Терлигхайское, Чазадырское, Арзакское, (Тува); Баруншивеинское, Келянское (Забайкалье); Звездочка, Северное (Якутия), относится к регионам, где эта проблема имеет особенно большое значение. Текущие на север реки распространяют загрязнение за пределы этих регионов.

В [1] подробно описаны природные источники ртути применительно к территории Сибири. 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. Образование ртутных и ртутьсодержащих рудных месторождений сопровождается, как известно, развитием различных (литохимических, гидрохимических и газовых) ореолов ртути [1]. 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. Ртуть является приоритетным загрязнителем водной среды, особенно ее растворимые соединения.

В данной работе рассмотрены структурные особенности ряда ртутных минералов и их аналогов, 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.

РТУТНЫЕ И РТУТЬСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ СИБИРИ

Основным промышленно-значимым рудным минералом ртутных месторождений является киноварь. Самородная ртуть, метациннабарит, ливингстонит и ртутьсодержащие блеклые руды, наряду с амальгамами металлов, имеют резко подчиненное значение и добываются попутно с киноварью. Первичные минералы ртути в зоне гипергенеза подвергаются растворению с последующей сорбцией ртути природными сорбентами и образованием вторичных ртутных минералов; часть ртути при этом переходит в водные растворы и газовую фазу. Галоидные, оксигалоидные, оксидные и сульфатные соединения ртути отмечаются среди вторичных минералов довольно редко. Ко многим из этих минералов применимо понятие "сезонных", т.е. периодически возникающих и исчезающих в зависимости от изменения климатических и атмосферных условий [1]. В определенных условиях, несмотря на малые количества этих соединений, они могут быть весьма значимыми поставщиками ртути из первичных рудных концентраций в подземные и поверхностные воды, почву и атмосферу. Изменение кристаллохимических параметров ртутных соединений при изменении состава окружающей среды и других внешних условий следует считать весьма важным фактором, влияющим на миграцию ртути в минеральных ассоциациях. Основную информацию об

этом можно получить, изучая и сравнивая кристаллические структуры первичных и вторичных ртутных минералов.

Таблица

Ртутные и ртутьсодержащие минералы, установленные в рудах месторождений Сибири [1]

Название минерала	Формула	Макс.содерж.Hg, %
Самородные металлы и интерметаллиды		
Ртуть	Hg	100
Ртутистое серебро (аркверит, конгсбергит, бордозит)	α-$Ag_{1-x}Hg_x$	51,8
Серебро: золотистое, сурьмянистое	Ag	до 14,5
Ртутистое золото	α-$Au_{1-x}Hg_x$	до 15,8
Ртутистый палладий	$Pd_{1-x}Hg$	до 22,7
Мошелландсбергит	γ_1-$Ag_{1-x}Hg_{1+x}$	до 73,4
Шахнерит	β-$Ag_{1,1}Hg_{0,9}$	61,8
Амальгамид золота и серебра	β-$(Au,Ag)_3Hg$	34,1
Амальгамид золота	Au_2Hg	35,3
Колымит	$\gamma 2$-Cu_7Hg_6	74,0
Звягинцевит	$(Pd,Pt,Au)_3(Pb,Sn)$	0,87
Арсениды и антимониды		
Теннантит-Hg	$(Cu,Hg)_2Cu_{10}As_4S_{13}$	до 21,0
Акташит	$Cu_6Hg_3As_4S_{12}$	36,0
Груздевит	$Cu_6Hg_3Sb_4S_{12}$	33,2
Галхаит	$(Cs,Tl)(Hg,Cu,Zn)_6(As,Sb)_4S_{12}$	52,2
Твалчрелидзеит	$Hg_{12}(Sb,As)_8S_{15}$	65,5
Хакит	$(Cu,Hg,Ag)_{12}Sb_4(Se,S)_{13}$	15,3
Галоидные соединения		
Каломель	Hg_2Cl_2	86,2
Кузьминит	$Hg_2(Br,Cl)_2$ до Hg_2Br_2	77,7
Эглестонит	$Hg_6O_2Cl_3H$	90,8
Кадырэлит	$Hg_6O_2(Br,Cl)_3H$	84,7
Терлингуаит	$Hg_4O_2Cl_2$	88,6
Поярковит	Hg_3OCl	91,3
Сульфиды, селениды, сульфо- и селеносоли		
Киноварь	α-HgS	≈86
Метациннабарит	β-HgS	≈86
Тиманит	HgSe	75,1
Сфалерит-Hg	(Zn,Hg,Cd)S	до 35,0
Тетраэдрит-Hg	$(Cu,Hg)_2Cu_{10}Sb_4S_{13}$	до 22,0
Келянит	$Hg_{36}Sb_3O_{28}(Cl,Br)_9$	85,6
Кордероит	α-$Hg_3S_2Cl_2$	82,8
Лаврентьевит	$Hg_3S_2(Cl,Br)_2$	80,6
Арзакит	$Hg_3S_2(Br,Cl)_2$	78,4
Гречищевит	$Hg_3S_2(Cl, Br, I)_2$	74,5
Монтроидит	HgO	92,9
Шаховит	Hg_4SbO_6	78,4
Оксиды, сульфаты, арсенаты		
Шутеит	$Hg_3O_2(SO_4)$	87,7
Кузнецовит	$Hg_3Cl(AsO_4)$	77,8
Чурсинит	$(Hg_2)_3(AsO_4)_2$	81,3

До середины 40-х годов прошлого века было известно лишь около 20 ртутных минералов, к настоящему времени их количество превысило 100, в основном, за счет находок новых, часто неустойчивых в поверхностных условиях минералов. В таблице содержатся сведения из [1] обо всех известных на сегодняшний день ртутных минералах, установленных в рудах месторождений Сибири.

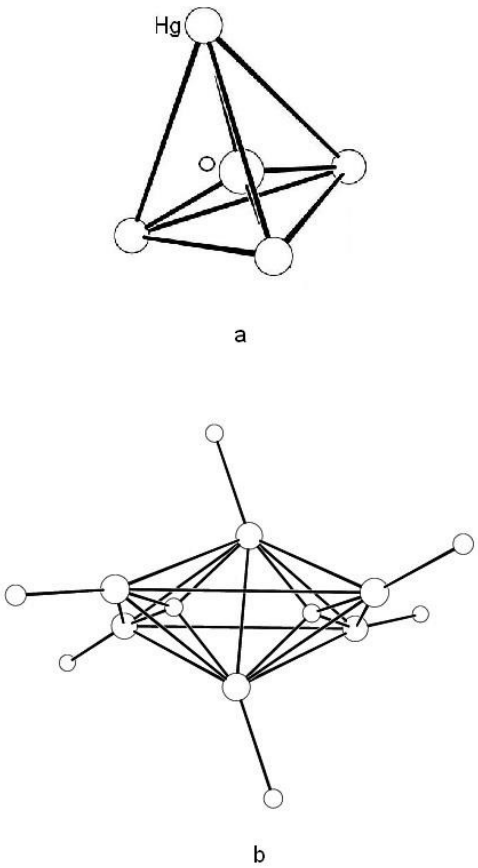
При недостатке кислорода, высоких температурах и давлениях могут образовываться минералы, содержащие ртуть в состояниях окисления <2 (+1, +4/3). Эти минералы, оказываясь на поверхности или в водной среде, претерпевают существенные преобразования из-за изменений химического состояния ртути. Среди них есть около 20 соединений, включающих кластерные группировки $[Hg_2]^{2+}$ (каломель $[Hg_2]Cl_2$, шаховит $[Hg_2]_2Sb(OH_3)_3$, поярковит $[Hg_2]_3O_2Cl_2$, чурсинит $[Hg_2]_3(AsO_4)_2$ и др.). Встречаются группировки $[Hg_3]^{4+}$ (кузнецовит $[Hg_3]AsO_4Cl$, терлингуаит $[Hg_3]HgO_2Cl_2$). В некоторых соединениях эти группировки присутствуют наряду с катионами Hg^{2+}: терлингуаит $[Hg_3]HgO_2Cl_2$ содержит в своей структуре как $[Hg_3]^{4+}$, так и Hg^{2+}, уоттерсит $[Hg_2]HgCrO_6$, ханавальтит $[Hg_2]_3HgO_3Cl_2$, динсмитит $[Hg_2]Hg_3CrO_9S_2$ - содержат $[Hg_2]^{2+}$ и Hg^{2+} [2].

ЖЕСТКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ РОЛЬ В СТРУКТУРАХ ОКСО- И ХАЛЬКОГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Современная кристаллохимия все более склоняется к тенденции видеть кристаллическую структуру как композицию из «строительных блоков» (building block) - стабильных атомных группировок, связанных внутри себя прочными межатомными взаимодействиями. В ряде относительно простых структур ртутных соединений этот подход уже себя оправдал. В частности, в ранее рассмотренных структурах ртутных минералов и их аналогов нами выделены нетрадиционные O- центрированные Hg-тетраэдры [Hg_4O], *r*-октаэдры [Hg_6O_8] и другие «строительные блоки» (рис. 1) [3, 4]. Эти оксокомплексы образуют изолированные группы, цепочки, ленты, слои и трехмерные каркасы. Имеются веские основания считать, что такие группировки (фрагменты), а также более крупные блоки, возникают на первой стадии кристаллизации и определяют затем облик образующейся структуры. Образование таких «жестких» атомных группировок происходит за счет наиболее прочных химических связей, и поэтому в дальнейшей жизни минералов они – с учетом частичных изоморфных замещений - могут сохраняться, а все дальнейшие процессы кристаллизации будут заключаться в перегруппировке этих стабильных фрагментов при вариациях остальных компонентов структуры.

Поиск стабильных «строительных блоков» в структурах халькогенидов ртути привел к целесообразности выделения в структурах состава *M*Hg*YX* (M=Cu, Ag; Y = S, Se; *X* = Cl, Br, I) катионных тетраэдров $(M,Hg)_4Y$, связанных общими (*M*,Hg)-вершинами в двумерные или трехмерные образования [5]. Дополнительным аргументом в пользу высокой стабильности сочетания геометрии плотной упаковки анионов и системы ковалентных связей в данных структурах может служить сохранение структуры при изоморфных замещениях HgS ↔ Ag*X* (минералы перрудит и капгароннит).

Аналогичное явление имеет место в структурах ртутных соединений в системе $Hg_3S_2Cl_2$ - $Hg_3S_2Br_2$ - $Hg_3S_2I_2$ (минералы гречищевит, лаврентьевит, арзакит, радткеит и др.), построенных по «модульному» принципу. Но здесь изоморфные замещения ограничиваются позициями *X*-анионов (Cl, Br, I). Основу кристаллических структур составляют два фактора: ковалентно-связанные атомы Hg и S, образующие изолированные, ленточные, слоевые и трехмерные сочетания, и укладка атомов галогенов, близкая к кубической примитивной [6]. Идеализированный «строительный» блок-модуль для таких структур представляет собой куб из атомов галогенов, центрированный по объему атомом халькогена с катионами Hg, центрирующими три сходящихся в одной вершине грани куба (рис. 2). Соразмерность геометрических параметров этих двух составляющих объясняет устойчивость кристаллических построек даже при заметных вариациях состава галогенов, а возможность разворотов блоков при стыковке – большое разнообразие топологий $[HgS]_n$ –составляющей, что объясняет богатый полиморфизм, присущий этим соединениям.



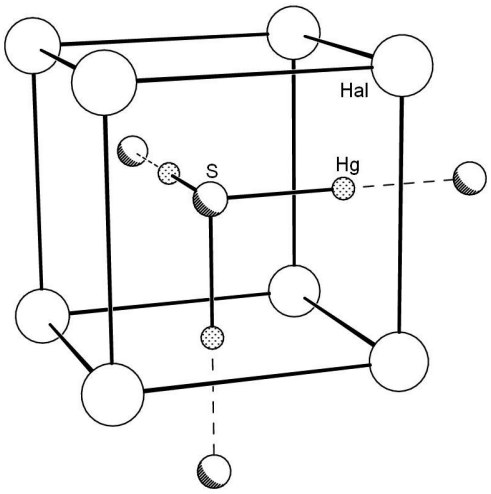


Рис. 1. Тетраэдрическая группировка $[Hg_4O]$ (оксоцентрированный тетраэдр) (а); два оксоцентрированных тетраэдра $[Hg_4O]$, связанных общим Hg-Hg - ребром с центром симметрии в середине этого ребра - *r*-октаэдр (б). К атомам Hg (большие кружки) добавлены ковалентно связанные атомы O (маленькие кружки).

Рис. 2. Псевдокубический блок-модуль подрешетки атомов галогенов в кристаллических структурах $Hg_3X_2Hal_2$ (X = S, Se, Te; *Hal* = F, Cl, Br, I) (идеализированный вид).

ПРОЦЕССЫ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ РТУТИ В РТУТНЫХ МИНЕРАЛАХ – ИСТОЧНИКИ ПОЯВЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ И АТМОСФЕРЕ

Кардинальное отличие состава соединений с «кластерной» ртутью $[Hg_2]^{2+}$ и $[Hg_3]^{4+}$ от состава хорошо изученных породообразующих минералов заключается в относительном содержании катионов и анионов. В изученных соединениях их количества сопоставимы, а в поярковите, например, катионов Hg в 1,5 раза больше, чем анионов. Находящиеся в среде с дефицитом анионов, они вынуждены создавать кластерные группировки, насыщая валентные связи в контактах Hg-Hg. Анионы же из-за своей дефицитности становятся центрами образования своеобразных полиатомных группировок, которые, видимо, существуют в жидкостях перед началом кристаллизации. Однако, кристаллохимический анализ показывает явную анизотропию связей в этих соединениях - четко выделяются линейные группировки, цепочки, слои с более прочными связями. Между этими фрагментами структуры связь гораздо слабее и поэтому изменения в составе некоторой части таких фрагментов не блокируются окружающими их элементами структуры.

Не имея возможности непосредственно наблюдать в природе всю последовательность твердофазных превращений, приводящих к полному окислению ртути при переходе в среду, богатую кислородом, можно получить информацию о них, анализируя способы синтеза соединений с $[Hg_3]^{4+}$ и $[Hg_2]^{2+}$ кластерами и этапы их «окисления» в лабораторных условиях. Как правило, синтез соединений ведется из окислов Hg^{2+} и других компонентов в откачанных ампулах при температурах > 400 °C, а также гидротермальным путем опять же при достаточно высоких температурах. Можно думать, что минералы с $[Hg_3]^{4+}$ и $[Hg_2]^{2+}$ кластерами возникают в природе в подобных условиях. При выходе на поверхность Земли в минералах, по-видимому, идут процессы, связанные с диспропорционированием ртути:

$$[Hg_2]^{2+}, [Hg_3]^{4+} \rightarrow Hg^{2+} + Hg^{0}.$$

Поскольку во многих кристаллических структурах имеются значительные полости и каналы переход части атомов ртути из кластерных группировок в двухвалентное состояние с одновременным выходом из структуры свободной, металлической ртути может иметь место, особенно в приповерхностных слоях кристаллов. Этот процесс может быть одним из источников появления

ртути в природных водах и атмосфере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что изложенный выше подход может быть приложен к изучению строения оксосоединений кристаллохимических аналогов ртути - тяжелых токсичных металлов Cd, Pb, Bi, Tl, Ag, Cu (M). В течение последних лет вызывают особый интерес минералы техногенного происхождения в связи с изучением форм нахождения токсичных элементов в условиях земной поверхности. Большинство фаз, образующихся в техногенных образованиях, содержат токсичные элементы в качестве минералообразующих компонентов. Исследование кристаллохимии этих минералов является необходимым для получения основных характеристик поведения токсичных элементов в природных процессах.

В качестве примера в [7] приведены эксгаляционные процессы, происходящие на вулканах, при самопроизвольном разогреве терриконов угольной промышленности. Во всех упомянутых случаях группировки атомов M, сформировавшиеся вокруг «свободных» атомов кислорода, оказываются одной из возможных форм переноса металлов газами. Наличие в газах готовых атомных группировок упрощает и убыстряет процесс последующего кристаллообразования. Поскольку химические соединения с группами $[OM_4]$ синтезируются и из жидкой фазы, можно полагать, что такие тетраэдры, и, весьма возможно, их более крупные объединения, существуют и в жидкостях. Достаточно высокая прочность подобных атомных группировок может обеспечить их сохранность в различных природных и техногенных средах. Поэтому следует учитывать этот факт при обсуждении форм переноса ртути, свинца и других токсичных элементов в условиях земной поверхности.

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

Литература

1. *Оболенский А.А., Озерова Н.А., Васильев В.И.* Природные источники ртути в Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. №3 (1995). С. 11-22.
2. *Первухина Н.В., Магарилл С.А., Борисов С.В., Романенко Г.В., Пальчик Н.А.* Кристаллохимия соединений, содержащих ртуть в низких состояниях окисления // Успехи химии. 1999. Т.68, №8. С. 683-707.
3. *Магарилл С.А., Романенко Г.В., Борисов С.В., Первухина Н.В., Пальчик Н.А.* Оксоцентрированные поликатионные комплексы - альтернативный подход к изучению кристаллохимических особенностей структур природных и синтетических оксосолей ртути // Ж. структ. химии. 2000. Т.41, N1. С. 116-126.
4. *Stanislav V. Borisov, Svetlana A. Magarill, Natalia V. Pervukhina and Eugenia V. Peresypkina.* Crystal chemistry of mercury oxo- and chalcohalides // Crystallography Reviews, (2005), V.11, №2, P.87-123.
5. *Stanislav V. Borisov, Svetlana A. Magarill, Natalia V. Pervukhina.* To crystal chemistry of ompounds of MHgYX (M = Ag, Cu; Y=S, Se; X = Cl, Br, I) // Z. Kristallogr., (2005), V.220, P.946-953.
6. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* Модульный принцип в структурообразовании оксо- и халькогенгалогенидов ртути // Ж. структ. химии, 2001. Т. 42, №3. С. 516-523.
7. *С.В. Кривовичев, С.К. Филатов.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001. 199 с.

THE PECULIARITIES OF CRYSTAL FORMATION OF RARE MERCURY MINERALS AND THE ROLE OF CRYSTAL- CHEMICAL ANALYSIS IN HEAVY METALS MIGRATION IN NATURAL AND MAN-CAUSED ENVIRONMENTS

Magarill S.A., Borisov S.V., Pervukhina N.V., Korolkov I.V., Vasilyev V.I.

Siberia is among regions where the problem of mercury pollution of the environment is of great importance. One of the factors reflecting the mercury migration is a modification of its crystallographic parameters under changing the environment composition and other external conditions. A number of rare mineral structures, where mercury realizes different functions, was investigated. In the structures of minerals, such as mercury oxohalides, the atomic groups – fragments combined by the covalent bonds are revealed, suggesting the structure fragmentation, i.e., the presence of the stable cation and anion groups. The symmetrical group of two edge-shared oxocentered mercury tetrahedra, $[Hg_6O_2]$, a so-called *r*-octahedron, was separated. A part of Hg atoms from cluster groups proceeds to divalent state with synchronous elimination of vacant metal Hg, especially in near-surface layers of crystals. This process may be one of the sources of mercury emerge in natural water and atmosphere.