

В. С. ГРУЗДЕВ

ИЗОМОРФИЗМ ЦИНКА И РТУТИ В ПРИРОДНЫХ СФАЛЕРИТАХ И МЕТАЦИННАБАРИТАХ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 6 V 1975)

Экспериментальными исследованиями в системе $ZnS-HgS$ установлен непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой ^(1, 2). До недавнего времени считалось, что природные минералы этого ряда сфалерит и метациннабарит обладают весьма ограниченной изоморфной смесимостью, не превышающей 1 вес. % Hg в сфалерите и 4 вес. % Zn в гвадалкацарите ⁽³⁾. В последние годы В. И. Васильевым обнаружен сфалерит с уникально высоким содержанием Hg ⁽⁴⁾, а также Cd- и Zn-содержащая разновидность метациннабарита — сауковит ⁽⁵⁾.

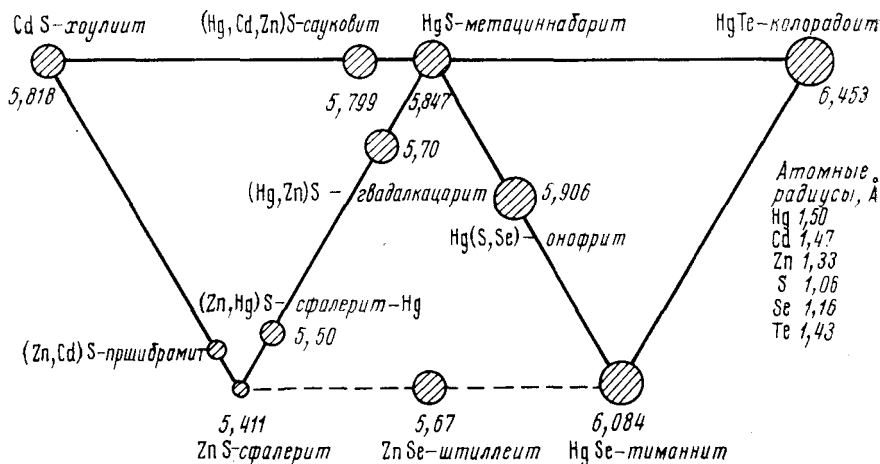


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки минералов пространственной группы $T_d^2-F\bar{4}3m$, семейство сульфидов, селенидов и теллуридов со структурой типа сфалерита

На рис. 1 показаны все природные сульфидные и им подобные соединения пространственной группы $T_d^2-F\bar{4}3m$. Наблюдаемые изоморфные замещения у минералов этой группы и параметры их элементарных ячеек хорошо увязываются с атомными радиусами катионов и анионов. Крайними параметрами ячеек среди сульфидов обладают сфалерит и метациннабарит, что отвечает атомным радиусам Zn 1,33 Å и Hg 1,50 Å ⁽⁶⁾. Атомный радиус Cd 1,47 Å мало отличается от радиуса Hg, так же как размер решетки хоулитита незначительно меньше решетки метациннабарита. На первый взгляд сауковит по размерам элементарной ячейки должен занимать промежуточное положение между метациннабаритом и хоулитом, однако это не соответствует приведенному значению $a_0=5,799$ Å ⁽⁵⁾. Кажущееся противоречие легко объяснить, если учесть, что сауковит содержит около 10 мол. % ZnS, а влияние примеси Zn на размер элементарной ячейки метациннабарита гораздо существеннее влияния примеси Cd, поэтому параметр кри-

сталлической решетки сауковита и оказывается меньше, чем у хоулинита.

В анионной части замещение S селеном, имеющим больший атомный радиус, вызывает увеличение размера решетки до 5,902–5,906 Å у онофри- та и до 6,08 Å у чистого селенида ртути — тиманнита (⁷, ⁸). Аналогично

этому параметр a_0 колорадоита равен 6,453 Å, поскольку атомный радиус Se значительно превышает размеры атомов S и Sn. Штиллеит по размеру элементарной ячейки занимает промежуточное положение между сфалеритом и тиманнитом. У сульфидов цинка замещение S селеном приводит к соответствующему увеличению параметра ячейки, однако он заметно меньше параметра ячейки тиманнита, поскольку размер атома у Hg больше, чем у Zn.

Для кубических соединений системы $ZnS-HgS$, полученных экспериментально, наблюдается линейное изменение размеров кристалли-

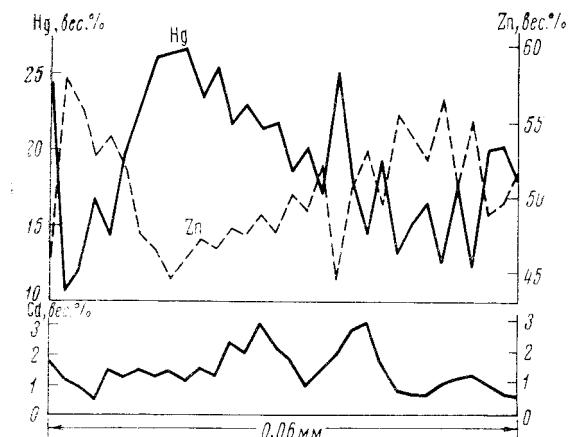


Рис. 2. Распределение Zn, Hg и Cd в зерне сфалерита из месторождения Гал-Хая (по данным 32 анализов на микроанализаторе JXA-5A)

ческой решетки, согласующееся с правилом Вегарда (¹). Следует ожидать, что природные минералы ряда сфалерит — метациннабарит также будут подчиняться установленной закономерности. Для проверки этого предположения исследовались состав и свойства метациннабаритов и сфалеритов из различных месторождений. Состав изучался на рентгеновских микроанализаторах MS-46 и JXA-5A. Рентгенометрические данные получены главным образом в камере РКУ диаметром 114,6 мм. Коэффициенты отражения измерялись на установках «Блеск» и «ПООС». Изучен Hg-содержащий сфалерит из месторождений Гал-Хая, Догдо, Кыринское (Якутия); Хайдаркан, Джижикрут (Средняя Азия); Сахалинское, Хпек (Северный Кавказ); Белоосиповское (Кузнецкий Алатау). По метациннабариту, кроме вышеперечисленных, были получены данные для следующих месторождений: Балгикакчап, Звездочка (Якутия); Чаувай (Средняя Азия), Большой Шаян, Боркут (Закарпатье); Первенец (Чукотка), Терлиг-Хая (Тува), Гоми (Грузия), Исмаил и Гениша (Алжир).

Hg-содержащий сфалерит встречается в различных типах ртутных месторождений, отличных друг от друга как по составу и возрасту вмещающих пород, так и по характеру ртутной минерализации, относящейся к различным минеральным, генетическим и промышленным типам. Столь же разнообразны условия нахождения метациннабарита, встречающегося в небольших количествах на большинстве ртутных месторождений. Вне зависимости от условий нахождения в ассоциации с метациннабаритом и Hg-содержащим сфалеритом повсеместно участвует киноварь. Обычно сфалерит образует очень тонкую вкрапленность в зернах киновари или по контакту их выделений, измеряемую тысячными и сотыми долями миллиметра. Очень редко в дикитовых прожилках наблюдаются идиоморфные зональные кристаллики сфалерита, ассоциирующие с киноварью, псавцитом, метациннабаритом, антимонитом, цинкениом, пиритом, халькопиритом и другими минералами (Сахалинское месторождение).

Гвадалкацарит также встречается лишь в ассоциации с киноварью. Наибольшим разнообразием отличаются ассоциации гвадалкацарита из месторождения Хайдаркан, где вместе с ним установлены акташит, ливинг-

стонит, галтаит, вакабаяшилит, гетчелит, ртутьсодержащие блеклые руды и ряд других минералов. Выделения метациннабарита (гвадалкацарита) повсеместно окружены каемкой ярко-красной киновари.

Распределение ртути в поликристаллическом агрегате сфалерита — Hg характеризуется резкой изменчивостью даже на расстоянии в несколько микрон (рис. 2), причем наблюдается, как это впервые показано В. И. Васильевым ⁽⁴⁾, отчетливая обратная корреляция содержания Hg и Zn. Для отдельных кристаллов, встречающихся исключительно редко, характерно зональное сравнительное однородное распределение ртути (Сахалинское месторождение). Пределы содержания Hg в Hg-содержащих сфалеритах из изученных месторождений составляют от нескольких до 38 вес.%. Для месторождения Гал-Хая наряду с Hg в сфалерите обнаружена примесь Cd, достигающая 2,90 вес.%, что превышает известную концентрацию Cd в пришибрамите ⁽³⁾ (рис. 2).

Рентгенометрическое изучение Hg-содержащих сфалеритов показало, что параметры их кристаллической ячейки изменяются, подобно распределению Hg, в широких пределах — даже для небольших зерен размером в сотые доли миллиметра. На рентгенограммах порошка отдельные рефлексы представлены широкими линиями, исключающими возможность разрешения α -дублета. Лишь для зональных кристаллов из Сахалинского месторождения в области больших углов отчетливо фиксируются рефлексы, отвечающие двум разновидностям сфалерита с различным содержанием Hg: $a_0=5,431$ Å при содержании Hg около 10% и $a_0=5,465$ Å для 15–20 вес.%. Установленные значения параметра a_0 для изученных природных сфалеритов находятся в пределах 5,430–5,500 Å, а содержание Hg в этих образцах — от 5 до 38 вес.%. Максимальное значение параметра $a_0=5,500$ Å соответствует на графике a — состав ⁽¹⁾ содержанию ртути в 25 мол.%, что отвечает максимальному наблюдавшемуся содержанию Hg в сфалерите из месторождения Гал-Хая, равному 38 вес.%. Аналогичные результаты получаются при использовании данных ⁽⁴⁾. Это подтверждает точность зависимости, установленной Вахтелом, и доказывает возможность определения содержания Hg в природном сфалерите по рентгенограмме порошка.

Как уже отмечалось, метациннабарит наблюдался на большинстве изученных рудных месторождений. Обычно он содержит десятые доли или, в редких случаях, первые проценты примеси Zn. Максимальное содержание Zn в метациннабарите, по литературным данным, составляет 4,23 вес.% для $a_0=5,79$ Å ⁽³⁻⁹⁾. Кроме того, обнаружена разновидность метациннабарита (сауковит), содержащая 3,09 вес.% Zn и 11,08 вес.% Cd при $a_0=5,799$ Å ⁽⁶⁾. На всех изученных месторождениях параметр элементарной ячейки метациннабарита составлял 5,79–5,85 Å. И лишь в одном месторождении (Хайдаркан) метациннабарит повсеместно представлен разновидностью, содержащей примесь Zn в таких количествах, что a_0 обычно имеет значение меньше 5,79 Å. Здесь установлены аномально высокие концентрации цинка в кубическом сульфиде Hg, достигающие 12–13 вес.%, что составляет около 35 мол.% ZnS. Параметр решетки этого гвадалкацарита уменьшается до $5,70\pm 0,01$ Å. Обычно Zn в метациннабарите распределена сравнительно равномерно, и на рентгенограммах все рефлексы дают отчетливые отражения, что способствует легкому определению количества Zn в метациннабарите по его рентгенограмме ⁽¹⁾.

Изоморфное вхождение Hg в сфалерит, а Zn — в метациннабарит, помимо изменения параметра кристаллической решетки этих сульфидов, оказывает существенное влияние на их физические свойства, в частности на отражательную способность, микротвердость, отношение к полировке, удельный вес, и влияет на их химическую устойчивость в различных растворителях. Все эти изменения находятся в соответствии с особенностями крайних членов изоморфного ряда ZnS—HgS сфалерита и метациннабарита. Так, наличие Hg в сфалерите повышает его отражательную способ-

ность и микротвердость, а вхождение Zn в метациннабарит приводит к обратному результату (табл. 1). Удельный вес Hg-содержащего сфалерита увеличивается, подобно рентгеновской плотности, — до 4,5–4,6 г/см³, а гвадалкацарит по сравнению с чистым метациннабаритом гораздо лучше воспринимает полировку и более устойчив в растворах сульфидов щелочных металлов.

Таблица 1

Коэффициенты отражения природных сульфидов в системе ZnS—HgS (R , %) *

Минерал	Месторождение	λ (нм)											
		440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
Клейофан	Левиха (Урал)	17,1	16,9	16,6	16,5	16,3	16,1	16,0	15,9	15,8	15,7	15,6	15,5
Сфалерит—Hg	Гал-Хая (Якутия)	21,0	19,8	19,1	18,8	18,5	18,0	17,9	17,2	17,2	17,1	17,2	17,2
Гвадалкацарит	Хайдаркан (Ср. Азия)	24,9	24,6	24,2	23,9	23,6	23,4	23,3	23,0	23,0	23,2	23,4	23,6
Метациннабарит	Исмаил (Алжир)	26,9	26,2	26,7	25,4	25,1	24,8	24,6	24,4	24,3	24,2	24,0	24,1

* Измерения выполнены Т. Н. Чвилевой на установке «Блеск».

Полученные результаты позволяют заключить, что присутствие примеси Hg в сфалерите, а Zn — в метациннабарите является характерной чертой этих минералов, обусловленной однотипностью их кристаллических структур, и свидетельствует о геохимическом родстве Hg и Zn. В отдельных случаях наблюдается обогащение сфалерита и метациннабарита примесью Cd, достигающей 11% в сауковите и 3% в Hg-содержащем сфалерите, что наряду с наличием в рудах месторождения Хайдаркан гринокита (устное сообщение В. Ю. Волгина) позволяет отнести Cd к числу типоморфных элементов-примесей ртутных месторождений.

Автор признателен за помощь в обработке материалов Р. Н. Юдину, Э. М. Спиридонову, Г. А. Сидоренко и Т. Н. Чвилевой, а В. Ю. Волгину и И. А. Губанову — за предоставленные для исследования образцы.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
22 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Wachtel, J. Electrochem. Soc., v. 107, № 8, 682 (1960). ² A. Kremheller, A. K. Levine, G. Gashurov, J. Electrochem. Soc., v. 107, № 1, 12 (1960). ³ Минералы, т. 2, Изд-во АН СССР, 1960. ⁴ В. И. Васильев, Ю. Г. Лаврентьев, ДАН, т. 186, № 4, 911 (1969). ⁵ В. И. Васильев, ДАН, т. 168, № 1, 182 (1966). ⁶ H. J. Rösler, H. Lange, Geochemical Tables, Leipzig, 1972. ⁷ L. G. Berru, R. M. Thompson, X-ray Powder Data for Ore Minerals' The Peacock Atlas, N. Y., 1962. ⁸ В. И. Васильев, Ю. Г. Лаврентьев, ДАН, т. 182, № 2, 430 (1968). ⁹ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, 1957.