

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.454.31

В. И. ВАСИЛЬЕВ, д. чл. Ю. Г. ЛАВРЕНТЬЕВ,
Н. А. ПАЛЬЧИККУЗЬМИНИТ — $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{Cl})_2$ —
НОВЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЛОГЕНИД РТУТИ

До настоящего времени из природных галогенидов ртути была известна каломель (Hg_2Cl_2), недостоверным считается кокцинит (Hg_2I_2). Недавно в дополнение к ним открыт минерал состава HgI_2 (йодная ртуть) (Маничев и др., 1979) и описана новая разновидность хлорида ртути (I) — бромистая каломель с формулой $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ (Васильев и др., 1985). В числе подобных искусственных соединений, синтезированных различными исследователями, кроме Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2 и HgI_2 , находятся HgCl_2 , HgBr_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2F_2 , $\text{Hg}(\text{Cl}, \text{Br})_2$ и др. Некоторые из них кристаллизуются в нескольких полиморфных модификациях. Существуют структурные аналоги, отличающиеся составом. Примером последнего случая служат Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . Оба соединения имеют тетрагональную сингонию, одну и ту же пространственную группу $I4/mmm$, но Hg_2Br_2 характеризуется большими параметрами кристаллической решетки, плотностью и показателями преломления.

В процессе изучения минерального состава руд Кадырэльского ртутного рудопроявления (ТувАССР) нами обнаружен минерал, по внешнему виду, свойствам и элементному составу очень похожий на каломель. Галогенная часть минерала представлена Br и Cl, но Br преобладает. При среднем количестве 16.6 мас. % содержание его изменяется от 15.2 до 18.1 мас. %. Главным компонентом является ртуть. Новый минерал назван нами кузьминитом (kuzminite)¹ в память о профессоре Томского политехнического института, минералогe Алексее Михайловиче Кузьмине (1891—1980 гг.).

Кузьминит обнаружен в кальцитовых жилах, несущих вкрапленную минерализацию первичных сульфидов ртути, среди небольших пустот экзогенного происхождения, образующихся при поверхностном выщелачивании киновари, сауковита (цинк-кадмийсодержащий сульфид ртути), а также пирита. Он ассоциирует с эггестонитом, Br-эггестонитом, лаврентьевитом, каломелью, Br-каломелью, кордероитом, металлической ртутью, гипергенной киноварью, гидроокислами железа и другими экзогенными минералами. Встречается кузьминит как в виде мелких (0.3—0.5 мм) неправильных и удлиненных по форме зерен, их сростков (до 2.0 мм), так и в порошковатых массах, чаще в смеси с небольшим количеством лаврентьевита или кордероита, что устанавливается только рентгенометрически. Отдельные зерна кузьминита или их агрегаты иногда содержат во внутренних частях микроскопические остатки лаврентьевита и самородную ртуть. Кузьминит внешне похож на каломель: бесцветный, голубовато-серый или матово-белый, изредка со слабым коричневатым оттенком. Порошковатые массы светлоокрашенные: желтоватые или

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 14 ноября 1985 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 30 марта 1986 г.

кремово-белые. Блеск у зерен алмазный. Наблюдается ясная спайность по {100}, излом неровный. Твердость (по Моосу) ≤ 2 . Твердость микро-вдавливания (ПМТ-3, $P=20$ гс., $n=15$): $H_{ср}$ 25 кгс/мм²; $H_{мин}$ 21 кгс/мм²; $H_{макс}$ 29 кгс/мм². Из-за невозможности надежного макроскопического отделения минерала от сопутствующих каломели и Вг-каломели плотность его не определялась. Как и каломель, кузьминит растворяется в HCl только при нагревании, быстро растворяется в царской водке, от КОН сразу же чернеет.

Под микроскопом в проходящем свете кузьминит по свойствам также неотличим от каломели: прозрачный, одноосный положительный, показатели преломления выше 2.00, двупреломление сильное; незначительно плеохроирует от светло-желтого до едва заметного коричневого, анизотропен. В отраженном свете сильно двуотражает: по R_1 серый, по R_2 серо-

Таблица 1

Рентгеновская дифракционная характеристика кузьминита и его структурных аналогов

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>
1		2		3			4		
4.26	5-6	4.244	101	4.15	75	101	4.30	48	101
3.25	10	3.251	110	3.17	100	110	3.30	100	110
2.87	0.5	2.871	103	2.824	12	103	2.906	1	103
2.76	4	2.758	004	2.727	30	004	2.785	30	004
2.296	>2 шд	2.299	200	2.240	14	200	2.334	24	200
2.103	5	2.103	114	2.067	40	114	2.128	44	114
2.023	0.5	2.022	211	1.970	16	211	2.051	10	211
1.989	>3	1.989	105	1.962	30	105	2.011	24	105
				1.818	1	006			
				1.756	4	213			
1.768	2 шд	1.766	204	1.732	12	204	1.7885	17	204
1.626	2	1.626	220	1.584	16	220	1.6496	8	220
1.503	<2 шд	1.504	215	1.4555	10	215	1.5228	12	215
1.453	0.25 д	1.454	310	1.4164	3	310	1.4752	7	310
				1.3815	1	303			
1.401	1	1.400	224	1.3696	6	224	1.4192	8	224
1.382*	0.25*	1.379	008	1.3633	3	008	1.3919	1	008
	+	1.286	314	1.2569	4	314	1.3039	6	314
		1.269	118	1.2522	5	118	1.2828	4	118
1.269	1 д	1.267	321	1.2343	2	321			
				1.2319	7	305	1.2750	2	305
				1.1754	1	323			
1.186	<2 д	1.185	109	1.1697	5	109	1.1961	6	109, 208.
				1.1648	3	208			
	+	1.084	330	1.1202	1	400	1.1000	1	330
	+	1.061	404	1.0908	1	0.0.10	1.0761	1	404
				1.0800	2	325			
1.053	1 шд	1.053	219	1.0563	1	350	1.0644	6	219, 228.
		1.052	228						
				1.0410	1	413	1.0440	1	420
				1.0370	5	219, 332	1.0233	1	334
							1.0131	1	318

Параметры и объем элементарной ячейки

1	3	4
a 4.597 ± (5) Å	a 4.4801 (2) Å	a 4.667 Å
c 11.034 ± (8) Å	c 10.9060 (6) Å	c 11.138 Å
$V=233.17$ Å ³	$V=218.897$ Å ³	$V=242.595$ Å ³

Примечание. Режим съемки: {фильтрованное $Cu K_{\alpha}$ излучение, $D_{кам} = 57.3$ мм, $D_{обр} = 0.2$ мм.; д — диффузная линия; шд — широкая диффузная линия; звездочка — очень нечеткая линия; плюс (+) — линия присутствует. 1, 2 — кузьминит Кадырьского рудопоявления (2 — вычисленные значения); 3 — дифракционная характеристика синтетического Hg_2Cl_2 (по: JCPDS, № 26-312); 4 — дифракционная характеристика синтетического Hg_2Br_2 (по: JCPDS, № 8-468). У кузьминита имеются еще около 10 широких, диффузных линий $cd < 1.053$ $I < 0.5$; последние линии в колонках 3 и 4 не приведены.

белый. Отражение невысокое и по R_2 почти одинаковое с R эггестонита, но R_1 кузьминита значительно ниже R эггестонита. Величины отражения минерала не измерялись из-за тонкой исштрихованности поверхности после полировки. Кузьминит сильно анизотропен с цветными эффектами в желтовато-серых, серо-коричневых и голубовато-серых тонах. Внутренние рефлексии чаще всего бесцветные или слабые соломенно-желтые.

Таблица 2

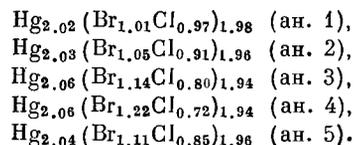
Химический состав (мас. %) кузьминита (ан. 1—5) и его структурных аналогов (теоретич.)

Элемент	1	2	3	4	5 (среднее по 1—4)	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Br ₂
Hg	76.5	77.7	77.2	76.6	77.00	84.98	71.51
Br	15.2	16.0	17.1	18.1	16.60	—	28.49
Cl	6.44	6.17	5.30	4.73	5.66	15.02	—
Сумма	98.14	99.87	99.60	99.43	99.26	100.00	100.00

Рентгенограмма кузьминита (табл. 1), полученная фотометодом от смеси порошков двух его зерен с содержанием Br 17.1 и 18.1 мас. % (табл. 2), подобна рентгенограммам каломели Hg₂Cl₂ и искусственного Hg₂Br₂, но отличается относительно расширенными рефлексиями в сравнении с соответствующими индивидуальными рефлексиями каждого из них. Характерно, что величины межплоскостных расстояний кузьминита занимают примерно среднее положение между величинами межплоскостных расстояний Hg₂Br₂ и Hg₂Cl₂ и хорошо индицируются в тетрагональной сингонии. Рассчитанные на ЭВМ по программе «Powder-2» (Кирик и др., 1979) параметры элементарной ячейки минерала также являются промежуточными между параметрами ячеек Hg₂Br₂ и Hg₂Cl₂, но смещены больше в сторону параметров ячейки Hg₂Br₂: $a=4.597 \pm (5)$, $c=11.034 \pm (8)$ Å, $c : a = 2.4003$, $V=233.17$ Å³, $Z=2$. Все изложенное свидетельствует, что кузьминит имеет пространственную группу $I4/mmm$ и представляет собой обогащенную Br фазу Hg₂(Br, Cl)₂, в которой бром изоморфно замещается хлором.

Количественный анализ состава минерала выполнен Ю. Г. Лаврентьевым на автоматизированном электронном зонде «Camebax-micro» по стандартной программе. При ускоряющем напряжении 20 кВ и токе поглощенных электронов около 20 нА регистрировались линии Hg_{Mα}, Cl_{Kα}, Br_{Lα}. Стандартами для минералообразующих элементов служили синтетические HgS (на Hg), Pb₇S₂Br₁₀ (на Br) и Hg₂Cl₂ (на Cl) с проверенным содержанием компонентов. Регистрация рентгеновского излучения велась при непрерывном перемещении препарата. По результатам анализа (табл. 2) наблюдаются вариации концентраций элементов, входящих в кузьминит: Hg 76.5—77.7, Br 15.2—18.1, Cl 4.73—6.44 мас.%; суммы 98.14—99.43 мас. %.

В соответствии со сведениями о химическом составе (табл. 2) для кузьминита получены расчетные формулы



Приведенные формулы иллюстрируют общий дефицит галогенной составляющей и увеличение содержания ртути против стехиометрического. Данное обстоятельство может быть объяснено погрешностями анализа, в частности разрушением образца под пучком электронов и выделением

вследствие этого металлической ртути, так как вхождение брома в структуру кузьминита понижает его термическую устойчивость по сравнению с каломелью (Лаврентьев и др., 1981).

Непостоянные, но коррелирующиеся количества Br и Cl, установленные микрондовым анализом, служат наряду с материалами рентгеновских исследований доказательством изоморфизма этих элементов в минерале. Поэтому в идеализированном варианте формула кузьминита может быть записана в виде $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{Cl})_2$, где $\text{Br} > \text{Cl}$, а для средних данных по всем анализам (табл. 2, ан. 5), приведенных к 100 %, — $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1.13}\text{Cl}_{0.87})_2$. Ей соответствуют содержания: Hg 76.81, Br 17.29, Cl 5.90 мас. %.

Рентгеновская плотность D_x кузьминита, вычисленная по средним значениям для анализов 3 и 4 (табл. 2), равна 7.61 г/см^3 , что несомненно повышено в связи с неточностью определения прежде всего состава и, возможно, параметров элементарной ячейки. Для минерала с усредненным составом по всем анализам расчетная плотность (с использованием тех же самых параметров ячейки) равна 7.52 г/см^3 . В обоих случаях она значительно больше плотности синтетического Hg_2Cl_2 , у которого $D_x = 7.16 \text{ г/см}^3$ и меньше D_x искусственного Hg_2Br_2 — 7.678 г/см^3 .

Мы полагаем, что в природе существует непрерывный изоморфный ряд минералов с крайними членами Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . Последний в чистом виде пока не найден.

Высказанное предположение подтверждается составом каломели того же Кадырэльского рудопроявления. В исследованных зернах минерала обнаружена изоморфная примесь Br, и они могут быть расположены в свой практически непрерывный ряд с последовательно увеличивающимся содержанием этого элемента от десятых до 14.5 мас. %. Опорными концентрациями Br в данном ряду являются 0.44—0.79—1.53—2.71—4.20—5.69—6.58—7.79—9.35—14.5 мас. %, в интервалах которых известны промежуточные значения. Расчет формулы каломели с максимальной примесью Br дает соотношение атомов Cl : Br почти 1 : 1, т. е. указывает на принадлежность минерала уже к центральной части изоморфного ряда Hg_2Cl_2 — Hg_2Br_2 . Все это позволило нам выделить новую разновидность природного Hg_2Cl_2 : Br-каломель (Васильев и др., 1985), назвав, таким образом, и срединный член данного изоморфного ряда.

В составе минералов второй половины отмеченного изоморфного ряда среди галогенов должен преобладать Br (от 50.00 до 100 ат. %) и свидетельствовать этому — находка рассмотренного в статье минерала, близкого к середине ряда, с непостоянным, но доминирующим количеством Br над Cl. Мы предлагаем любой минерал второй половины ряда вплоть до чистого Hg_2Br_2 в дальнейшем называть кузьминитом.

Образцы кузьминита Кадырэльского рудопроявления переданы в Центральный Сибирский геологический музей при Институте геологии и геофизики СО АН СССР.

Авторы весьма признательны Л. В. Гуциной, синтезировавшей необходимое количество Hg_2Br_2 , использованного в сравнительных целях.

Литература

- Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г., Пальчик Н. А. Бромистая каломель — новая разновидность природного Hg_2Cl_2 . — Геол. и геофиз., 1985, № 11, с. 56—61.
- Кирик С. Д., Борисов С. В., Федоров В. С. Алгоритм индексирования порошковых рентгенограмм произвольных сингоний методом варьирования угла. — Журн. структ. хим., 1979, т. 20, № 2, с. 359—362.
- Лаврентьев Ю. Г., Васильев В. И. Рентгеноспектральный микроанализ гипергенных минералов ртути. — Геол. и геофиз., 1981, № 11, с. 70—76.
- Маничев В. И., Ивантишина О. М., Егорова Л. Н. О находке иодистой ртути в флише Украинских Карпат. — ДАН УССР, 1979, сер. «Б», № 9, с. 702—703.
- Powder Diffraction File. — International Centre for Diffraction Data (JCPDS), 1982, N 26, p. 312, N 8, p. 468.

Поступила в редакцию
19 мая 1986 г.