

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПРИРОДНЫХ АССОЦИАЦИЙ РТУТНЫХ МИНЕРАЛОВ

**Борисов С.В. (borisov@che.nsk.su), Магарилл С.А.
(svetlana@che.nsk.su), Первухина Н.В. (pervukh@che.nsk.su)**
Западно-Сибирское отделение. ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН

CRYSTAL STRUCTURAL PREREQUISITES OF THE FORMATION OF
NATURAL MERCURY MINERAL ASSEMBLAGES

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

West-Siberia branch. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of RAS

В настоящее время известно более 130 ртутных и ртутьсодержащих минералов, среди которых около 30 содержат кластерные группировки $[Hg_2]$ и $[Hg_3]$ с короткими (2,5-2,7 Å) связями Hg-Hg. Ртутные минералы менее исследованы по сравнению с другими классами минералов, для них не сформулированы общие кристаллохимические принципы строения. Ртуть – элемент с разнообразными типами химических связей, распространение его чрезвычайно важно для экологического фона на планете. Детальное исследование кристаллохимических особенностей минералов, содержащих ртуть, может пролить свет на пути миграции этого элемента в природе, которые проходят в рамках некоторой последовательности изменения кристаллических структур.

Для ртутных минералов, как и для многих других, характерно образование ассоциаций с участием соединений, близких по составу. Среди ряда факторов, управляющих кристаллизацией в сложных многокомпонентных системах, имеет смысл рассматривать и кристаллоструктурный, под которым подразумевается влияние уже образовавшейся кристаллической структуры на дальнейшую кристаллизацию на ее поверхности структуры другого состава, т.е. эпитаксиальный контакт. Известно, что для этого необходима соразмерность атомных сеток на соответствующих поверхностях обеих структур. Поиск потенциальных кандидатов такого срастания можно осуществить с помощью разработанного нами кристаллохимического анализа подобия по плоским атомным сеткам: в кристаллических структурах определяются наиболее плотно заполненные кристаллографические плоскости (hkl), и соответствующие атомные сетки сопоставляются друг с другом [1]. Используется тот факт, что для любой плоскости (hkl) существует трансляционная ячейка с двумя трансляциями, лежащими в этой плоскости, и третьей, связывающей соседние эквивалентные плоскости. При этом описание сложной трехмерной

структуры фактически сводится к эквивалентному ей двумерному слою, что весьма удобно для оценки вероятности эпитаксиальных контактов [2]. В сложных структурах существуют дополнительные к обязательным упорядоченности отдельных категорий атомов, образующих псевдотрансляционные решетки с объемом подъячейки, составляющим рациональную часть объема элементарной ячейки структуры. Анализ размеров и формы подъячеек представляет информацию о возможных кандидатах на эпитаксиальное срастание структур. Так, нами было показано что обе модификации природной HgS – тригональная α -HgS и кубическая β -HgS – имеют практически идентичный катионный каркас, и, следовательно, оба минерала могут иметь эпитаксиальные контакты (срастания) по плоскостям с плотными квадратными и гексагональными сетками катионов [5]. В моноклинном лафтитте AgHgAsS_3 , галхаите $(\text{Hg,Cu,Zn})_{12}(\text{Cs,Tl})_2\text{As}_8\text{S}_{24}$, блеклых рудах и ряде других минералов имеются псевдотрансляционные катионные решетки с параметром $F_{\text{куб-подъячейки}} \sim 5\text{-}5,5 \text{ \AA}$, а значит есть и соразмерные катионные плоскости, по которым возможны эпитаксиальные контакты данных минералов.

В структурах соединений с $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -гантелями [4] эффективный размер катиона $[\text{Hg}_2]^{2+}$ сравним по величине с размерами крупных анионов Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$ и поэтому часто образуются совместные упаковки, например, типа CsCl в эглестоните $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$ и шаховите $([\text{Hg}_2]_2\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3)$. Близкая геометрия плотноупакованных атомных сеток в проанализированных структурах создает предпосылки для их эпитаксиальных контактов, весьма распространенных в природных ассоциациях ртутных минералов. Совпадающие плоские сетки в структурах поярковита $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ и васильевита $(\text{Hg}_2)_{10}\text{O}_6[\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)]$ – один из возможных вариантов таких контактов. Существенную роль в структурообразовании играют химический и геометрический факторы. Так, например, в келяните $[\text{Hg}_2]_6[\text{SbO}_6]\text{BrCl}_2$ и шаховите симметричная конфигурация ковалентного ядра – $[\text{SbO}_6]$ - и $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]$ -октаэдров – предопределяет гексагональный облик обеих структур. Геометрическое подобие кубооктаэдров $[\text{Hg}_{12}\text{SbO}_6]$ в келяните и $[\text{S}_{12}\text{As}_4]$ в акташите $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$, несмотря на их разные химические функции, приводит к аналогичным структурам. Практически во всех структурах имеются довольно регулярные подрешетки, упорядочивающие сопоставимые по размерам катионы и анионы одновременно.

Этот подход применим к анализу любых ассоциаций. Имеются примеры, где основную роль играет близость анионных подрешеток, как это следует ожидать для халькогалогенидов ртути $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$), структуры которых строятся по «модульному принципу» [3].

Работа поддержана РФФИ, грант 08-05-00087.

1. Близнюк Н.А., Борисов С.В. // Журн. структ. химии. 1992. Т. 33. № 2. С.145-170.
2. Борисов С.В. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 779-783.
3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42. № 3. С. 516-523.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 2. С. 325-334.
5. Магарилл С.А., Борисов С.В., Первухина Н.В., Васильев В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. № 1. С. 71-84.