

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ МЕТАЦИННАБАРИТА И РТУТИСТОГО СФАЛЕРИТА С ИЗОМОРФНОЙ ПРИМЕСЬЮ КАДМИЯ

В.И. Васильев

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Обобщены ранние и новые данные о составе метациннабарита и ртути содержащего сфалерита с изоморфной примесью кадмия из некоторых ртутных и комплексных рудных объектов. Выделены две разновидности метациннабарита: 1) обогащенная кадмием (9.25—15.80 мас. %) с минимальной примесью цинка (0.67—3.94 мас. %) — цинк-кадмистая — с идеализированной формулой (Hg, Cd, Zn)S (рудопоявление Уланду); 2) с повышенными количествами цинка (2.21—10.83 мас. %) и кадмия (6.00—14.10 мас. %) — кадмий-цинкистая (Hg, Zn, Cd)S (месторождения Арзак, Мурзинское, рудопоявления Кадырэль, Равноу-1, -2). Максимальное из известных в настоящее время содержание изоморфного кадмия (15.80 мас. %) определено в сульфиде ртути рудопоявления Уланду.

Изученные Hg-сфалериты делятся по составу на две группы: с увеличенной концентрацией кадмия (до 7.96 мас. %) и, в основном, с низким количеством примеси кадмия (0.0n—1.63 мас. %). Первая группа сфалеритов характерна для ассоциаций минералов, включающих кадмий-цинкистый метациннабарит (Арзак, Кадырэль, Мурзинское, Сараса). Сфалерит месторождения Сараса причислен к этой группе условно: при отсутствии какого-либо сопутствующего метациннабарита кадмия в нем больше, чем в сфалеритах второй группы. Последние входят в парагенетические ассоциации минералов только вместе с цинкистым метациннабаритом либо вообще без него (месторождения Никитовка, Хайдаркан, Джижикрут, Баян-Хан, Акташ). Насчитывается несколько ртути содержащих разновидностей минерала с идеализированными формулами: (Zn, Hg, Fe)S, (Zn, Hg, Cd)S, (Zn, Cd, Hg, Fe)S, (Zn, Fe, Cd, Hg)S, (Zn, Hg, Cd, Fe)S, (Zn, Fe, Hg, Cd)S, (Zn, Hg, Cu)S. Максимальная примесь кадмия (7.96 мас. %), известная сейчас в Hg-сфалеритах, зафиксирована в минерале рудопоявления Кадырэль.

Рассмотренные разновидности метациннабарита и сфалерита являются единственными кубическими производными природной системы Zn—Hg—Cd—S, иногда расширенной за счет второстепенных примесей других металлов. В структурном отношении они идентичны кубическим фазам искусственных систем Me—S и Me—Me—S, где Me = Zn, Cd, Hg. Никаких ртути содержащих твердых растворов гексагональной сингонии природной системы Zn—Hg—Cd—S сейчас не обнаружено. Непрерывность природного изоморфного ряда $ZnS_{\text{куб.}}—HgS_{\text{куб.}}$ пока не подтверждена находками промежуточных твердых растворов на значительном отрезке ряда между $(Zn_{0.752}Hg_{0.248})S$ и $(Hg_{0.539}Zn_{0.461})S$.

В разновидностях метациннабарита с одновременно повышенными количествами цинка и кадмия не усматривается какой-либо корреляции между этими элементами.

Предполагается, что источником кадмия при образовании специфических разновидностей β -HgS и β -ZnS служили вмещающие оруденение породы с повышенной первичной концентрацией соединений кадмия.

Кадмийсодержащие разновидности, метациннабарит, ртути содержащий сфалерит, система Zn—Hg—Cd—S.

NEW DATA ON THE COMPOSITION OF METACINNABAR AND Hg-SPHALERITE WITH AN ISOMORPHOUS Cd ADMIXTURE

V.I. Vasil'ev

The data on the composition of metacinnabar and mercurian sphalerite with an isomorphous Cd admixture from some mercury and complex ore objects are summarized. There are two varieties of metacinnabar: (1) cadmium-rich (9.25–15.80 wt.%), with the minimum quantity of Zn admixture (0.67–3.94 wt.%), which has the idealized formula (Hg, Cd, Zn)S (Ulandu) and (2) with increased amounts of Zn (2.21–10.83 wt.%) and Cd (6.00–14.10 wt.%), having the formula (Hg,Zn,Cd)S (Arzak, Kadyrel', Murzinskoe, Ravnou-1, Ravnou-2). The maximum content of isomorphous Cd (15.80 wt.%) was determined in the metacinnabar from the Ulandu ore occurrence. The Hg-sphalerites are compositionally divided into two groups: (1) with an increased Cd concentration (up to 7.96 wt.%) and (2) mainly with a low content of Cd admixture (0.0n–1.63 wt.%). The sphalerites of the first group are typical of mineral assemblages including Cd-Zn-enriched metacinnabar (Arzak, Kadyrel', Murzinskoe, Sarasa). The sphalerite of the Sarasa deposit is included into this group arbitrarily, because it contains more cadmium than the sphalerites of the second group, which are constituents of parageneses only with Zn-metacinnabar or lacking it (Nikitovka, Khaidarkan, Dzhizhikrut, Bayan-Khan, Aktash). There are some Hg-bearing varieties of sphalerite with the idealized formulas (Zn, Hg, Fe)S, (Zn, Hg, Cd)S, (Zn, Cd, Hg, Fe)S,

(Zn, Fe, Cd, Hg)S, (Zn, Hg, Cd, Fe)S, (Zn, Fe, Hg, Cd)S, and (Zn, Hg, Cu)S, which transforms into (Zn, Cu, Hg)S. The maximum Cd admixture (7.96 wt.%) was established in Hg-sphalerite from the Kadyrel' ore occurrence. It is the highest content observed in natural Hg-bearing β -ZnS. The studied metacinnabar and sphalerite varieties are the only cubic phases of the natural system Zn–Hg–Cd–S, which is sometimes expanded because of minor admixtures of other metals. These varieties have a structure identical to the cubic phases of the synthetic systems Me–S and Me–Me–S, where Me = Zn, Cd, and Hg. None of Hg-bearing hexagonal solid solutions were found in the natural system Zn–Hg–Cd–S. The continuity of the natural isomorphous series $ZnS_{\text{cub}}\text{--}Hg\text{--}S_{\text{cub}}$ has not been confirmed by finding of natural intermediate solid solutions at the series fragment between $(Zn_{0.752}Hg_{0.248})S$ and $(Hg_{0.539}Zn_{0.461})S$. The metacinnabar varieties enriched in Zn and Cd show no correlation between these elements. It is assumed that the host rocks with a high content of cadmium compounds were the source of Cd for the formation of specific varieties β -HgS and β -ZnS.

Cd-bearing varieties, metacinnabar, Hg-bearing sphalerite, system Zn–Hg–Cd–S

ВВЕДЕНИЕ

Черный сульфид ртути (β -HgS) из рудника Редингтон (Калифорния, США) описан в 1870 г. и назван метациннабаритом [Moore, 1870]. В справочной и учебной литературе по минералогии отмечается наличие в отдельных его образцах изоморфных примесей Zn, Se, Fe, Mn, в зависимости от которых и места находки минерал получал собственные наименования: гвадалкацарит (Zn = 4.23, Se = 1.08 мас. %), онофрит (Se = 4.58—8.40, Zn = 0.54—1.30, Mn = 0.69 мас. %), левиглианит (Zn = 2.17, Fe = 0.52 мас. %) [Минералы..., 1960]. Сейчас эти названия почти не употребляются и модификация β -HgS с соответствующими примесями рассматривается как селенисто-цинкистая, селенистая и цинкистая разновидности метациннабарита. По существу, они являются кубическими фазами смешанного состава в основном изоморфных рядов ZnS (сфалерит)—HgS (метациннабарит) и HgS (метациннабарит)—HgSe (тиманнит).

Первое сообщение о структурной примеси Cd в предположительно новом сульфиде ртути, не встречавшейся раньше и преобладающей над Zn, опубликовано в работе [Васильев, 1966]. Химическими анализами в двух «валовых» пробах минерала из рудопоявления Уланду (Горный Алтай, Россия) определены сопоставимые количества примесей Cd (11.72—10.44 мас. %) и Zn (3.10—3.08 мас. %). Его порошкограмма совпала с рентгенограммой эталонного β -HgS. С разрешения Комиссии по новым минералам Всесоюзного минералогического общества автор назвал минерал «сауковитом» в честь выдающегося геохимика А.А. Саукова. В Комиссии по новым минералам Международной минералогической ассоциации IMA он апробирован как цинк-кадмистая разновидность метациннабарита.

Следующая краткая статья о подобном минерале с большим содержанием Zn (9.5 мас. %) и меньшим Cd (6.0 мас. %) из рудопоявлений в Таджикистане вышла в 1975 г. [Безуглый, 1975]. Затем метациннабарит с примесями Zn и Cd был обнаружен на месторождениях Чаувай (Кыргызстан), Арзак и рудопоявлении Кадырэль (Республика Тува, Россия), но сведения о нем опубликованы гораздо позже [Васильев, Гречищева, 1997]. Очередная находка черного сульфида с аналогичным элементным составом сделана Н.К. Морцевым при минераграфическом изучении руд Мурзинского золотоносного месторождения на Рудном Алтае. Несколько мелких его зерен с главными композиционными элементами Hg, Cd, Zn, S наблюдались в виде включений в киновари. Электронно-зондовым анализом во всех зернах определено большое количество Cd и Zn, причем концентрация Cd оказалась максимальной (14.10 мас. %) из зарегистрированных к этому времени. Данные о составе и оптические свойства позволили диагностировать минерал как кадмий-цинкистый метациннабарит. В работе [Гаськов и др., 2006] для него указаны отчасти иной состав и интервалы содержаний основных элементов по сравнению с первичными материалами, использованными в настоящей статье.

Таким образом, насчитывается шесть местонахождений гипогенного метациннабарита с изоморфными примесями одновременно кадмия и цинка (табл. 1). Практически все они, исключая Мурзинское месторождение, являются представителями ртутной формации. В парагенетических ассоциациях этих объектов, немного отличающихся между собой набором и количествами минералов, чаще встречается кадмий-цинкистый метациннабарит и почти всегда присутствует сфалерит, как правило, кристаллизующийся раньше собственно сульфидов ртути — метациннабарита и киновари.

Об изоморфных примесях Fe, Mn, Cd, Cu в природном нертутном β -ZnS известно давно. В случае преобладания какой-либо из них или почти чистый минерал назывался «марматитом», «криштофитом», «пршибрамитом», «клейофаном» [Doelter, Leitmeier, 1926; Дэна и др., 1951]. По разным источникам максимум примеси Cd в «пршибрамите» ограничивается либо 2.47 мас. % [Минералы, 1960], либо 5 мас. % [Бетехтин, 1950; Геохимия, минералогия..., 1964]. В старых химических анализах сфалерита содержание Cd варьирует от следов до 0.1 мас. % и редко 1.05—3.20 мас. % [Doelter, Leitmeier, 1926]. Е.З. Бурьяновой [1960] упоминается «пршибрамит» с 0.47—4.08 мас. % Cd. От 1.00 до 3.50 мас. % Cd входит в сфалерит месторождения Камышло [Цинцадзе, Швелашвили, 1960].

Таблица 1. Химический состав метациннабарита некоторых месторождений (мас. %)

№ анализа	Hg	Zn	Cd	Fe	Mn	S	Se	Сумма	Формула	Рудопроявление, месторождение	Источник
1 (среднее)	68.87	3.09	11.08	—	—	15.61	—	98.65	$(\text{Hg}_{0.70} \text{Cd}_{0.20} \text{Zn}_{0.10})_{1.00} \text{S}_{1.00}$	Уланду*	[Васильев, 1966]
2	79.05	4.80	1.07	—	—	15.51	—	100.43	$(\text{Hg}_{0.820} \text{Zn}_{0.153} \text{Cd}_{0.020})_{0.993} \text{S}_{1.007}$	Чаувай	[Данные автора]
3	79.30	4.46	0.75	—	—	15.29	—	99.80	$(\text{Hg}_{0.835} \text{Zn}_{0.144} \text{Cd}_{0.014})_{0.993} \text{S}_{1.007}$		
4	78.95	4.31	1.27	—	—	15.29	—	99.82	$(\text{Hg}_{0.831} \text{Zn}_{0.139} \text{Cd}_{0.024})_{0.994} \text{S}_{1.006}$		
5 (среднее)	79.10	4.52	1.03	—	—	15.36	—	100.01	$(\text{Hg}_{0.829} \text{Zn}_{0.145} \text{Cd}_{0.019})_{0.993} \text{S}_{1.007}$		
6 (среднее по 4 зернам)	75.00	2.21	7.24	0.22	0.09	15.40	Не опр.	100.16	$(\text{Hg}_{0.781} \text{Zn}_{0.134} \text{Cd}_{0.071} \text{Fe}_{0.008} \text{Mn}_{0.003})_{0.997} \text{S}_{1.003}$	Арзак	»
7 (среднее по 4 зернам)	67.90	5.37	8.73	0.26	—	16.90	»	99.16	$(\text{Hg}_{0.657} \text{Zn}_{0.160} \text{Cd}_{0.151} \text{Fe}_{0.009})_{0.977} \text{S}_{1.023}$	Кадырэль*	»
8	67.36	9.50	6.00	?	?	17.14	?	100.00	$(\text{Hg}_{0.628} \text{Zn}_{0.272} \text{Cd}_{0.100})_{1.000} \text{S}_{1.000}$ (рассчитана по содержаниям Zn и Cd)	Равноу-1, -2*	[Безуглый, 1975]
9	56.43	10.35	13.98	—	—	17.80	0.26	98.82	$(\text{Hg}_{0.501} \text{Zn}_{0.282} \text{Cd}_{0.222})_{1.005} (\text{S}_{0.989} \text{Se}_{0.006})_{0.995}$	Мурзинское	—
10	56.47	10.70	14.10	—	—	18.19	0.27	99.73	$(\text{Hg}_{0.493} \text{Zn}_{0.287} \text{Cd}_{0.220})_{1.000} (\text{S}_{0.994} \text{Se}_{0.006})_{1.000}$		
11	56.25	10.83	14.10	—	—	18.30	0.19	99.67	$(\text{Hg}_{0.490} \text{Zn}_{0.290} \text{Cd}_{0.219})_{0.999} (\text{S}_{0.997} \text{Se}_{0.004})_{1.001}$		
12	56.42	10.24	13.74	—	—	18.04	0.30	98.74	$(\text{Hg}_{0.499} \text{Zn}_{0.278} \text{Cd}_{0.217})_{0.994} (\text{S}_{0.999} \text{Se}_{0.007})_{1.006}$		
13	55.47	10.51	13.35	—	—	18.36	0.24	98.43	$(\text{Hg}_{0.492} \text{Zn}_{0.284} \text{Cd}_{0.209})_{0.985} (\text{S}_{1.010} \text{Se}_{0.005})_{1.015}$		
14 (среднее)	56.31	10.53	13.85	—	—	18.14	0.25	99.08	$(\text{Hg}_{0.495} \text{Zn}_{0.284} \text{Cd}_{0.217})_{0.996} (\text{S}_{0.998} \text{Se}_{0.005})_{1.004}$		

Примечание. 1, 8 — химические анализы; 2—7, 9—14 — микронзондовые анализы: 2—7 — выполнены на микронзонде JXA-5A, 9—14 — на Camebax-Micro. Звездочкой обозначены рудопроявления.

В конце 60—70-х годов прошлого столетия впервые найдены в киноварных рудах обогащенные ртутью (до 35—38 мас. % Hg) сфалериты, отчасти с существенной примесью кадмия [Васильев, Лаврентьев, 1969, 1976; Груздев, 1975; Озерова, Груздев, 1975; Кузнецов и др., 1978]. В период 1985—1995 гг. кадмий-ртутистый и ртутистый сфалерит обнаружены в рудах ртутных и комплексных ртутьсодержащих, в том числе полиметаллических и золоторудных месторождений других регионов [Barbanson et al., 1985; Harris, 1989; Dini et al., 1995].

Присутствие на Мурзинском месторождении неординарной разновидности метациннабарита послужило поводом для электронно-зондового изучения состава его предшественника из оригинального рудопроявления Уланду [Васильев, 1966], так как выполненные прежде химические анализы сборных проб, вообще нередко являющихся смесью зерен разного состава, несомненно «усреднили» в них количества компонентов. Кроме того, неизвестными в минерале остались минимальная и максимальная концентрации, распределение и корреляция элементов, что важно для полной характеристики любого минерала и разграничения видов в возможных изоморфных рядах.

Поскольку был также найден вместе с новым сульфидом ртути и ртутистый сфалерит с ощутимой примесью кадмия [Васильев, Гречищева, 1997], следовало проверить его наличие в ассоциациях минералов с бескадмиевым метациннабаритом, чтобы попытаться установить какую-либо закономерность появления и сосуществования обеих кадмийсодержащих разновидностей. С этой целью исследован состав сфалерита ртутных месторождений Никитовка (Украина), Хайдаркан (Кыргызстан), Джижикрут (Таджикистан), Акташ (Россия) и комплексного месторождения Баян-Хан (Монголия).

Состав обоих минералов определялся с помощью микрозондов JXA-5A, MS-46, Camebax-Micro и JEOL 8100 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе на образце 20 нА. В качестве эталонов использовались синтетические HgS (HgM_a, SK_a), HgSe (SeK_a), ZnS (ZnK_a), CdS (CdL_a), $CuFeS_2$ (CuK_a, FeK_a).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕТАЦИННАБАРИТА С ИЗОМОРФНЫМИ ПРИМЕСЯМИ КАДМИЯ И ЦИНКА

По каждому из анализов состава метациннабарита Мурзинского месторождения рассчитаны формулы (см. табл. 1), показывающие в катионной группе элементов почти одинаковое соотношение суммы атомов примесей (Zn + Cd) и атомов Hg, равное 1:1. В процентном выражении на сумму атомов (Zn + Cd) приходится от 49.8 до 50.9 % (в среднем 50.3 %), в которой доля атомов Cd (21.2—22.0 %) меньше средней доли атомов Zn (28.5 %). При такой пропорции суммы атомов примесей и атомов главного компонента (ртути) можно было бы предполагать образование в природной системе Zn—Hg—Cd—S еще одного минерального вида кубической сингонии. Однако это, вероятно, единственный пример кристаллизации метациннабарита такого состава. У похожих разновидностей из других местонахождений сумма атомов (Zn + Cd) обычно меньше 30 % (см. табл. 1).

Таблица 2. Состав метациннабарита рудопоявления Уланду (Горный Алтай) в порядке возрастания среднего содержания Cd (мас. %)

№ зерна	Hg	Cd	Zn	S	Сумма	Формула
24 (2)	$\frac{70.25}{70.09-70.41}$	$\frac{9.44}{9.25-9.63}$	$\frac{3.95}{3.92-3.97}$	$\frac{15.86}{15.75-15.96}$	99.50	$(Hg_{0.708}Cd_{0.170}Zn_{0.122})_{1.000}S_{1.000}$
27 (4)	$\frac{70.76}{69.65-71.52}$	$\frac{9.52}{9.40-9.70}$	$\frac{3.73}{3.60-3.82}$	$\frac{15.89}{15.34-16.30}$	99.90	$(Hg_{0.713}Cd_{0.171}Zn_{0.115})_{0.999}S_{1.001}$
6 (2)	$\frac{70.25}{69.96-70.54}$	$\frac{10.57}{10.20-10.93}$	$\frac{2.93}{2.92-2.93}$	$\frac{15.81}{15.70-15.92}$	99.56	$(Hg_{0.713}Cd_{0.191}Zn_{0.091})_{0.995}S_{1.004}$
53 (2)	$\frac{69.39}{69.12-69.65}$	$\frac{11.23}{10.86-11.60}$	$\frac{3.03}{3.02-3.03}$	$\frac{15.88}{15.81-15.94}$	99.53	$(Hg_{0.701}Cd_{0.202}Zn_{0.094})_{0.997}S_{1.003}$
9 (4)	$\frac{69.75}{68.92-70.75}$	$\frac{11.33}{11.03-11.60}$	$\frac{2.78}{2.32-3.38}$	$\frac{15.85}{15.62-16.06}$	99.71	$(Hg_{0.706}Cd_{0.206}Zn_{0.086})_{0.998}S_{1.003}$
4 (3)	$\frac{70.07}{69.98-70.20}$	$\frac{11.41}{11.33-11.49}$	$\frac{2.99}{2.94-3.07}$	$\frac{16.02}{15.81-16.33}$	100.49	$(Hg_{0.702}Cd_{0.204}Zn_{0.092})_{0.998}S_{1.002}$
1 (2)	$\frac{69.95}{69.80-70.10}$	$\frac{11.47}{11.14-11.79}$	$\frac{2.80}{2.75-2.84}$	$\frac{15.86}{15.57-16.14}$	100.08	$(Hg_{0.706}Cd_{0.206}Zn_{0.087})_{0.999}S_{1.001}$
61 (3)	$\frac{68.80}{68.56-69.13}$	$\frac{13.69}{13.62-13.80}$	$\frac{1.47}{1.44-1.51}$	$\frac{15.66}{15.49-15.82}$	99.62	$(Hg_{0.703}Cd_{0.250}Zn_{0.046})_{0.999}S_{1.001}$
72 (3)	$\frac{68.03}{67.95-68.17}$	$\frac{14.01}{13.95-14.11}$	$\frac{1.39}{1.35-1.42}$	$\frac{15.52}{15.39-15.59}$	98.95	$(Hg_{0.700}Cd_{0.257}Zn_{0.044})_{1.001}S_{0.999}$
8 (2)	$\frac{68.87}{68.52-69.22}$	$\frac{14.20}{14.00-14.40}$	$\frac{0.96}{0.95-0.97}$	$\frac{15.72}{15.64-15.79}$	99.75	$(Hg_{0.705}Cd_{0.259}Zn_{0.030})_{0.994}S_{1.006}$
78 (3)	$\frac{67.55}{67.02-67.11}$	$\frac{14.70}{14.63-14.81}$	$\frac{1.48}{1.45-1.54}$	$\frac{15.77}{15.62-15.92}$	99.50	$(Hg_{0.686}Cd_{0.266}Zn_{0.046})_{0.998}S_{1.002}$
48 (3)	$\frac{67.96}{67.51-68.62}$	$\frac{14.70}{14.57-14.81}$	$\frac{0.83}{0.72-0.92}$	$\frac{15.68}{15.50-15.91}$	99.17	$(Hg_{0.698}Cd_{0.269}Zn_{0.026})_{0.993}S_{1.007}$
43 (4)	$\frac{67.53}{67.22-67.90}$	$\frac{15.22}{15.07-15.37}$	$\frac{0.74}{0.70-0.77}$	$\frac{15.78}{15.65-15.91}$	99.27	$(Hg_{0.690}Cd_{0.278}Zn_{0.023})_{0.991}S_{1.009}$
67 (3)	$\frac{67.68}{67.25-68.10}$	$\frac{15.32}{15.23-15.38}$	$\frac{0.78}{0.76-0.80}$	$\frac{15.70}{15.70-15.71}$	99.48	$(Hg_{0.692}Cd_{0.280}Zn_{0.024})_{0.996}S_{1.004}$
57 (2)	$\frac{67.07}{67.02-67.11}$	$\frac{15.64}{15.47-15.80}$	$\frac{0.86}{0.85-0.86}$	$\frac{15.57}{15.44-15.69}$	99.14	$(Hg_{0.688}Cd_{0.286}Zn_{0.027})_{1.001}S_{0.999}$

Примечание. В скобках дано количество определений. Для элементов над чертой указаны средние содержания, а под чертой — их интервал. Анализы выполнены на микрозонде JEOL 8100 (оператор Е.Н. Нигматулина, ИГМ СО РАН).

Среди новых 85 зерен, сауковита, рудопроявления Уланду не оказалось ни одного с аналогичным или близким метациннабариту Мурзинского месторождения соотношением атомов примесей и ртути. При чувствительности электронно-зондового метода (мас. %): Hg = 0.09, Cd = 0.03, Zn = 0.04, Fe = 0.02, S = 0.02, Se = 0.07, содержания элементов в минерале колеблются в интервалах (мас. %): Hg = 66.85—71.52, Cd = 9.25—15.80, Zn = 0.67—3.97, S = 15.00—16.58, Fe и Se не установлены. Более 85 % его зерен заметно насыщены кадмием (30 зерен: 11.03—13.99 мас. %; 43 зерна: 14.00—15.80 мас. %) и в них мало цинка (0.67—1.63 мас. %). Лишь в 12 образцах с концентрацией Cd от 9.25 до 10.93 мас. % примесь Zn возрастает от 2.29 до 3.97 мас. %. Совершенно очевидно, что при традиционном химическом анализе объединенной из таких зерен навески все величины композиционных элементов минерала оказались бы другими в сравнении с первоначально опубликованными [Васильев, 1966]. В табл. 2 включены типичные анализы с минимальным, повышенным и самым высоким количеством кадмия.

Проанализированные зерна минерала рудопроявления Уланду отличаются составом, относительно равномерным распределением и незначительным изменением содержаний компонентов в индивидах, обратной корреляцией Cd, Zn и Hg.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СФАЛЕРИТА С ИЗОМОРФНЫМИ ПРИМЕСЯМИ РТУТИ И КАДМИЯ

Сведения о составе ранее изученных сфалеритов и из ассоциаций минералов пяти новых объектов, перечисленных во введении, даны в табл. 3. По содержанию кадмия, представлявшего специальный интерес при определении составов β -HgS и β -ZnS, можно выделить две группы разновидностей сульфида цинка: 1) с умеренной и увеличенной концентрацией кадмия и 2) преимущественно с низким содержанием этого элемента. К первой группе относятся разновидности Арзакского месторождения и Кадырэльского рудопроявления в Туве и отчасти месторождения Сараса в Горном Алтае. Разновидности сфалерита второй группы характерны для руд остальных месторождений (см. табл. 3).

В парагенетической ассоциации минералов полисульфидной стадии рудоотложения Арзакского месторождения [Гречищев и др., 1978] сфалерит встречался в разных сочетаниях с сопутствующими сульфидами и сульфосолями. К уже известным здесь кадмий-ртутистой и ртутно-кадмистой разновид-

Таблица 3. Состав ртутьсодержащих сфалеритов некоторых ртутных и комплексных объектов (мас. %)

№ п/п	Месторождение, рудопоявление	Zn	Hg	Cd	Fe	Дополн. примесь	Формула
1	Никитовка (11)	45.54—51.15	18.62—26.04	0.04—0.11	0.91—1.24	—	$(Zn_{0.848}Hg_{0.137}Fe_{0.024}Cd_{<0.001})_{1.010}S_{0.990}$
2	Хайдаркан (12)	50.27—59.35	7.97—19.24	0.57—1.10	Нет	Cu 0.03—0.20	$(Zn_{0.920}Hg_{0.065}Cd_{0.007}Cu_{0.001})_{0.993}S_{1.007}$
3	Джигжикрут (6)	44.59—65.50	1.38—30.05	0.18—1.63	0.06—0.25	—	$(Zn_{0.918}Hg_{0.084}Cd_{0.006}Fe_{0.003})_{1.011}S_{0.989}$
4	Баян-Хан (11)	54.76—65.58	1.93—16.09	0.20—0.24	Ниже чувст.	Mn 0.04	$(Zn_{0.968}Hg_{0.031}Cd_{0.002})_{1.001}S_{0.998}$
5	Акташ (21)	46.57—60.37	5.64—16.92	0.02—0.20	0.00—0.28	Cu 1.35—8.51	$(Zn_{0.887}Hg_{0.060}Cu_{0.060}Fe_{0.001}Cd_{<0.001})_{1.009}S_{0.991}$
6	Сараса (7)*	57.13—62.35	3.96—11.05	1.96—2.52	0.22—0.32	—	$(Zn_{0.937}Hg_{0.046}Cd_{0.021}Fe_{0.006})_{1.010}S_{0.990}$
7	Арзак (4)* (33) (12)	62.0—62.8	1.05—1.45	3.03—3.98	0.26	Mn 0.04	$(Zn_{0.956}Cd_{0.031}Hg_{0.007}Fe_{0.005}Mn_{0.001})_{1.000}S_{1.000}$
		62.50—64.02	0.54—0.99	1.44—2.66	1.21—1.89	—	$(Zn_{0.955}Fe_{0.028}Cd_{0.016}Hg_{0.004})_{1.003}S_{0.997}$
		59.55—61.63	1.77—4.15	0.44—0.94	1.99—3.78	—	$(Zn_{0.930}Fe_{0.051}Hg_{0.014}Cd_{0.006})_{1.001}S_{0.999}$
8	Кадырэль (60)* (5) (4) (4) (2) (1) (1)	48.45—59.03	5.62—18.38	2.33—7.96	0.17—1.59	—	$(Zn_{0.88}Hg_{0.07}Cd_{0.04}Fe_{0.01})_{1.00}S_{0.99}$
		49.66—50.16	16.30—18.38	4.05—5.14	0.21—0.39	—	$(Zn_{0.859}Hg_{0.096}Cd_{0.046}Fe_{0.006})_{1.007}S_{0.993}$
		48.45—51.41	14.59—15.96	4.50—5.40	0.38—0.66	—	$(Zn_{0.856}Hg_{0.086}Cd_{0.049}Fe_{0.010})_{1.001}S_{0.999}$
		48.85—52.00	11.25—16.99	5.61—7.18	0.41—0.62	—	$(Zn_{0.859}Hg_{0.076}Cd_{0.066}Fe_{0.010})_{1.011}S_{0.989}$
		51.09—51.11	10.81—11.01	7.80—7.96	0.60—0.61	—	$(Zn_{0.858}Cd_{0.077}Hg_{0.060}Fe_{0.011})_{1.006}S_{0.994}$
		58.17	6.44	4.46	0.62	—	$(Zn_{0.919}Cd_{0.041}Hg_{0.033}Fe_{0.012})_{1.005}S_{0.995}$
54.24	9.09	5.56	0.78	—	$(Zn_{0.887}Cd_{0.053}Hg_{0.048}Fe_{0.015})_{1.003}S_{0.996}$		

Примечание. В скобках указано количество анализов; формулы рассчитаны по средним составам. Анализы выполнены на микрозондах MS-46, Camebax-Micro (операторы Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова, ИГМ СО РАН).

* Анализы из работ [Гречищев и др., 1978; Васильев, Лаврентьев, 1979; Васильев, Гречищев, 1997].

ностям добавляются еще две: кадмий-железистая с самой малой (0.54—0.99 мас. %) примесью ртути и ртутно-железистая, обедненная кадмием (см. табл. 3, № 7). Такое разнообразие в ассоциации минералов одной стадии минералоотложения, вероятно, может указывать на изменчивый характер параметров этого процесса, в том числе на изменение в какие-то отрезки времени концентраций компонентов среды.

Больше всего кадмия (до 7.96 мас. %) определено в ртутьсодержащем сфалерите Кадырэльского рудопоявления. Пределы концентраций элементов по всем анализам и часть составов зерен, обогащенных кадмием, показаны в табл. 3, № 8. Тем не менее из этих примеров не усматривается четкой корреляции Cd и Hg, так как имеются индивиды с атомным отношением Hg:Cd, очень близким 1:1. Их эмпирические формулы — $(\text{Zn}_{0.923} \text{Hg}_{0.036} \text{Cd}_{0.035} \text{Fe}_{0.012})_{1.006} \text{S}_{0.994}$, $(\text{Zn}_{0.891} \text{Hg}_{0.042} \text{Cd}_{0.041} \text{Fe}_{0.029})_{1.003} \text{S}_{0.997}$ и $(\text{Zn}_{0.924} \text{Hg}_{0.029} \text{Cd}_{0.027} \text{Fe}_{0.016})_{0.996} \text{S}_{1.003}$.

Вторая группа разновидностей сфалерита отличается значительной количественной вариацией примеси ртути в зональных зернах и, в основном, мизерным содержанием кадмия, что свойственно большинству безртутных аналогов месторождений различных генетических типов. В рассчитанных формулах (см. табл. 3, № 1—5) наблюдается смена мест изоморфных элементов Hg, Cd, Fe, Cu из-за преобладания какого-либо из них. Вследствие такой рокировки появляются кадмий-ртутистая, кадмий-железистая, ртутно-железистая и практически бескадмиевая медно-ртутистая разновидности. Идеализированная формула последней (без Fe, Cd) — $(\text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cu})\text{S}$ (см. табл. 3, № 5), которая трансформируется в $(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg})\text{S}$ для 8 анализов из 21, так как в них доминирует медь.

В результате изучения состава сфалерита месторождений (см. табл. 3) выяснилось, что более насыщены кадмием разновидности первой группы, находящиеся в одной парагенетической ассоциации минералов вместе с кадмий-цинкистым метациннабаритом, а разновидности второй группы не сопровождаются какими-либо гипогенными соединениями с кадмием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Литературные и изложенные автором материалы свидетельствуют о наличии в минеральных ассоциациях руд некоторых ртутных и комплексных месторождений новых разновидностей метациннабарита и сфалерита с идеализированными формулами $(\text{Hg}, \text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ — $(\text{Hg}, \text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$, $(\text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cd})\text{S}$ — $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$, $(\text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Fe})\text{S}$ — $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Fe})\text{S}$, $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$ — $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Hg}, \text{Cd})\text{S}$ и $(\text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cu})\text{S}$ — $(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg})\text{S}$. Все они являются сложными изоморфными смесями природной, главным образом четырехкомпонентной, системы Zn — Hg — Cd — S и, реже, пентасистемы Zn — Hg — Cd — Fe — S . В формировании состава этих смесей принимают долевое участие бинарные соединения систем Me — S , Zn — S , Cd — S , Hg — S и др., в которых, как установлено экспериментально, нередко сосуществуют несколько полиморфных фаз.

Так, в системе Zn — S наиболее известны 8 фаз: гексагональные политипы ZnS —2H, ZnS —4H, ZnS —6H, ZnS —8H, ZnS —10H; тригональные ZnS —3R, ZnS —15R и кубическая фаза β - ZnS . Последняя преобладает в природных условиях как минерал сфалерит. Меньше распространены модификации ZnS —2H (вюртцит) и ZnS —3R (матраит), другие гексагональные политипы исключительно редки [Fron- del, Palache, 1950; Бетехтин, 1950; Дэна и др., 1951; Buck, Stroock, 1955; Koch, 1958; Минералы..., 1960; Nickel, Nichols, 1991; Strunz, Nickel, 2001].

В системе Cd — S известны два соединения CdS : гексагональная фаза с вюртцитовой структурой и кубическая с кристаллической решеткой сфалерита [Ulrich, Zachariasen, 1925]. Их природные аналоги — гринокит и более редкий хоулиит.

По крайней мере три фазы синтезированы в системе Hg — S : α - HgS (тригональная) с индивидуальной кристаллической структурой, β - HgS (кубическая) с решеткой сфалеритового типа и γ - HgS (гексагональная, вюртцитового типа)*. Среди сульфидов руд им соответствуют киноварь, метациннабарит и гиперциннабарит [Allen et al., 1912; Rittner, Schulman, 1943; Миколайчук, Дутчак, 1965; Протодьяконова и др., 1971; Auvray, Genet, 1973; Potter, Barnes, 1978; Strunz, Nickel, 2001].

Как видно, в каждой из перечисленных систем имеются изоструктурные фазы, что способствует при близких ионных и атомных радиусах катионов образованию между ними непрерывных или ограниченных рядов твердых растворов ZnS — CdS , ZnS — HgS , CdS — HgS в исследованиях уже тройных систем Zn — Cd — S , Zn — Hg — S , Cd — Hg — S . Эксперименты в этих системах проводились в разное время и при неадекватных параметрах опытов, в связи с чем отличались и их результаты [Moltzau, Kolthoff, 1936; Rittner, Schulman, 1943; Kremheller et al., 1960; Wachtel, 1960; Cherin et al., 1970; Charbonnier, Murat, 1974; Таусон, Абрамович, 1980; и др.].

Как и в бинарных системах Zn — S , Cd — S , в тройной системе Zn — Cd — S получены твердые растворы серии ZnS — CdS двух разных сингоний: кубические и гексагональные с кристаллическими ре-

* Впервые эта фаза, обозначенная как β' - HgS , обнаружена среди продуктов синтеза Е. Алленом с коллегами [Allen et al., 1912].

шетками сфалеритового и вюрцитового типов [Hurlbut, 1957; Ballentine, Ray, 1961; Cherin et al., 1970; Charbonnier, Murat, 1974]. Кубическим фазам в естественной обстановке соответствуют безртутные «пришбрамиты» с изоморфной примесью Cd до 5 мас. %, а гексагональным — кадмистый вюрцит и цинкистый гринокит с формулами $(\text{Zn}_{0.590}\text{Cd}_{0.423})_{1.013}\text{S}_{0.987}$ и $(\text{Cd}_{0.561}\text{Zn}_{0.475})_{1.036}\text{S}_{0.964}$ [Hurlbut, 1957].

Отмечалось, что в условиях эксперимента изоморфный ряд ZnS—HgS системы Zn—Hg—S непрерывен, по крайней мере до содержания 80 мол. % HgS, и сложен фазами переменного состава только одного твердого раствора кубической сингонии с параметром ячейки, увеличивающимся по мере роста примеси HgS в соединении ZnS [Kremheller et al., 1960; Wachtel, 1960; Charbonnier, Murat, 1974]. В этом случае срединный член ряда $(\text{Zn}_{0.5}\text{Hg}_{0.5})\text{S}$ должен иметь состав Zn = 19.80, Hg = 60.77, S = 19.43 мас. %.

В рудах ртутных и ртутьсодержащих месторождений достаточно разновидностей сфалерита и метациннабарита с различными количествами ртути в первом и цинка во втором. Незональным кристаллам сфалерита с известной сейчас предельной концентрацией ртути 38 мас. % [Груздев, 1975]* и приведенным к 100 % составом (Zn = 37.58, Hg = 37.98, S = 24.48 мас. %) соответствует формула $(\text{Zn}_{0.752}\text{Hg}_{0.248})_{1.000}\text{S}_{1.000}$. В зональных кристаллах минерала позднее определены варьирующие в пределах 12.49—45.53 мас. % содержания ртути [Dini et al., 1995], однако и в этом случае примесь ртути (45.53 мас. %) меньше необходимой для срединного члена ряда на 15 мас. %. Формула сфалерита такой зоны — $(\text{Zn}_{0.501}\text{Hg}_{0.307}\text{Fe}_{0.124})_{0.932}(\text{S}_{1.064}\text{Se}_{0.03})_{1.067}$. Вероятная формула самого богатого цинком (17.7 мас. %) метациннабарита [Leonard et al., 1978]* $(\text{Hg}_{0.539}\text{Zn}_{0.461})_{1.000}\text{S}_{1.000}$ отвечает расчетному составу Hg = 63.47, Zn = 17.70, S = 18.82 мас. %. Если абстрагироваться от имеющихся в обоих минералах других изоморфных примесей, то размещение их в ряду ZnS—HgS до максимальных концентраций Hg в незональном сфалерите и Zn в метациннабарите показывает (рисунок) отсутствие в промежуточном интервале каких-либо твердых растворов, в том числе и срединного члена $(\text{Hg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1.0}\text{S}_{1.0}$. Это обстоятельство вместе с выводом о разрыве смесимости в серии ZnS—HgS [Урусов, 1978, 1987; Таусон, Абрамович, 1980] и находкой, может быть, метастабильного тетрагонального сульфида — полхемусита $(\text{Zn,Hg})\text{S}$, полиморфа ртутистого сфалерита [Leonard et al., 1978], внедряющегося в его поле устойчивости, дает основание предполагать иную структуру природного ряда ZnS—HgS.

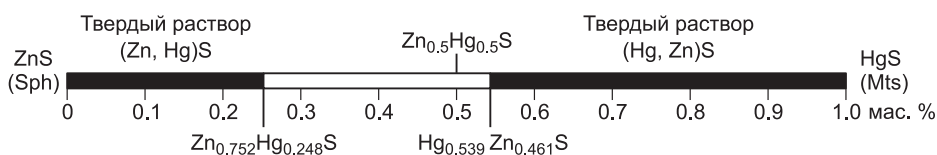
В системе Cd—Hg—S, подобно системе Zn—Cd—S, синтезированы смешанные кристаллы вюрцитовой и сфалеритовой структур и установлено прерывистое строение серии CdS—HgS [Rittner, Schulman, 1943; Kremheller et al., 1960; Charbonnier, Murat, 1974]. Согласно [Kremheller et al., 1960], ряд делится на три части с твердыми растворами и их механическими смесями с различной добавкой HgS. В первом отрезке со стороны CdS все фазы (Cd, Hg)S с примесью HgS от 0 до 43 мол. % (Hg = 47.29, Cd = 35.13 мас. %) имеют вюрцитовую структуру и одинаковые (?) параметры гексагональной элементарной ячейки $a = 4.13 \text{ \AA}$, $c = 6.74 \text{ \AA}$.

Второй интервал с общей концентрацией HgS в продуктах синтеза от 43 до 60 мол. % (Hg = 47.29—60.98, Cd = 35.13—22.78 мас. %) занят механической смесью гексагональных и кубических твердых растворов с вюрцитовым и сфалеритовым типами кристаллических решеток. К сожалению, конкретные составы индивидов обеих сингоний в этом интервале неизвестны. Третья часть ряда с примесью в образцах HgS свыше 60 мол. % включает твердые растворы (Hg, Cd)S сфалеритовой структуры с постоянным (?) параметром a элементарной ячейки 5.83 \AA . Это утверждение авторов следует из недостаточной прецизионности рентгеновских определений, поскольку установлено уменьшение ее константы у кубических членов ряда с ростом количества CdS, по крайней мере до 30 мол. %, когда вещество еще гомогенно [Rittner, Schulman, 1943]. Из приведенных в статье [Kremheller et al., 1960] материалов видно, что максимальное насыщение ртутью гексагональных $(\text{Cd}_{0.57}\text{Hg}_{0.43})\text{S}$ и кадмием кубических $(\text{Hg}_{0.60}\text{Cd}_{0.40})\text{S}$ смешанных кристаллов лимитируется 47.29 мас. % Hg и 22.78 мас. % Cd. Однако не исключено, что эти величины не предельные, так как составы фаз из области их обоюдного существования неизвестны.

В другой работе, посвященной исследованию той же системы Cd—Hg—S [Charbonnier, Murat, 1974], ряд CdS—HgS расчленен на пять отрезков с твердыми растворами гексагональной и кубической сингоний и механическими смесями бинарных соединений $\text{CdS}_{\text{гекс.}} + \text{HgS}_{\text{куб.}}$, $\text{HgS}_{\text{куб.}} + \text{HgS}_{\text{гекс.}}$. Гексагональные члены ряда расположены в двух отрезках, ограниченных составами от чистого $\text{CdS}_{\text{гекс.}}$ до $\text{Hg}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{S}$ (Hg = 57.17, Cd = 26.21 мас. %) и от $\text{Hg}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}$ (Hg = 83.49, Cd = 2.46 мас. %) до соединения HgS в конце ряда, обозначенного как гексагональное. Кубические фазы находятся в промежутке ряда между изоморфными смесями $\text{Hg}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ (Hg = 66.03, Cd = 18.22 мас. %) — $\text{Hg}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{S}$ (Hg = 80.65, Cd = 5.02 мас. %).

Сравнение результатов экспериментов цитированных авторов показывает заметное несовпадение структур ряда CdS—HgS и концентраций ртути в гексагональных кристаллах при относительно близком содержании кадмия у членов ряда кубической сингонии. Тем не менее, есть и общая закономерность: интервалы с гексагональными фазами более протяженны, а сами смеси способны вмещать достаточно

* Полные составы минералов не указаны.



Пределы существования твердых растворов ртутистого сфалерита (Sph) — цинкистого метациннабарита (Mts) в природном ряду ZnS—HgS.

много ртути без изменения кристаллической структуры. Однако для гексагональных твердых растворов экспериментальной системы Cd—Hg—S, равно как и системы Zn—Hg—S, пока не найдено природных гексагональных аналогов с формулами (Cd,Hg)S, (Hg,Cd)S, (Zn,Hg)S, (Hg,Zn)S, часть которых считалась бы ртутистыми гринокитами и вюртцитами, а другая часть — новыми минеральными видами, требующими особых названий.

Для системы Zn—Hg—Cd—S практически нет экспериментальных работ. В ней синтезированы четырехкомпонентные кубические люминофоры (Zn, Cd, Hg)S [Wachtel, 1960], сходные по составу с некоторыми ртутно-кадмистыми сфалеритами. Были ли получены изоморфные смеси, сопоставимые с кадмистым метациннабаритом, неясно.

Метациннабарит ртутных месторождений (см. табл. 1, 2) содержит от 0.001 до 15.80 мас. % изоморфного кадмия, тогда как у синтезированных фаз (Hg,Cd)S его концентрация больше: 16.72, 18.22, 22.78 мас. % [Rittner, Schulman, 1943; Kremheller et al., 1960; Charbonnier, Murat, 1974]. Эта же особенность прослеживается и для ртутистого сфалерита, встречающегося вместе с таким метациннабаритом. В нем определено максимальное содержание (≈ 8 мас. %) кадмия, т.е. существенно меньше, чем в искусственных фазах [Wachtel, 1960]. Расхождение количества элемента между природными и синтетическими смешанными кристаллами, по-видимому, можно объяснить несовпадающими физико-химическими параметрами разных процессов их образования. В частности, одним из главных факторов, влияющих на изоморфную емкость и изменение состава смесей, служит температура среды. В этой связи напомним, что минеральные ассоциации ртутных месторождений формируются с участием полиэлементных флюидов пониженной температуры (≤ 250 °C), а большая часть экспериментов выполнялась в средне- и высокотемпературных диапазонах (350—900 °C) при повышенном давлении и концентрации кадмия в системах с ограниченным набором компонентов. Вероятно, поэтому кадмия в синтетических твердых растворах больше.

В отношении источника кадмия, участвующего в образовании специфических разновидностей метациннабарита и сфалерита, пока нет определенных данных. Не исключено, что в состав минералов он входит как переотложенный элемент, заимствованный рудоносным раствором из окружающих пород — первичных его концентраторов. Высказанное предположение касается, прежде всего, обеих разновидностей, обогащенных кадмием, и базируется на исследованиях Е.З. Бурьяновой [1960], установившей факт накопления аутигенных соединений кадмия (гринокита, кадмоселита, кадмистого сфалерита) в девонских терригенных отложениях Тувы в стадию их раннего диагенеза. Обсуждавшиеся в предлагаемой статье разновидности с повышенным содержанием кадмия встречены в рудах объектов, локализованных в диагенетизированных ордовикских и девонских осадочных и вулканогенно-осадочных толщах Горного Алтая (Уланду, Сараса) и Тувы (Арзак, Кадырэль): песчаниках, туфопесчаниках, в которых по данным спектрального анализа увеличена концентрация кадмия. Может быть, вмещающие породы Чаувайского и Мурзинского месторождений, рудопроявлений Таджикистана также «заражены» кадмием.

ВЫВОДЫ

1. Исследованием состава метациннабарита и рутьсодержащего сфалерита установлены для первого две разновидности: цинк-кадмистая и кадмий-цинкистая с идеализированными формулами (Hg,Cd,Zn)S и (Hg,Zn,Cd)S, а для второго — несколько разновидностей с преобладанием среди изоморфных примесей Hg, Cd, Fe и реже Cu.

2. Максимальная из известных сейчас концентрация кадмия — 15.80 мас. % определена в метациннабарите рудопроявления Уланду (Горный Алтай) и 7.96 мас. % в рутьсодержащем сфалерите рудопроявления Кадырэль (Тува).

3. Одновременное присутствие в метациннабарите заметных количеств кадмия и цинка не всегда подчиняется какому-либо правилу корреляции между ними.

4. Рассмотренные разновидности β -HgS и β -ZnS являются единственными кубическими производными природной системы Zn—Hg—Cd—S, иногда расширенной за счет второстепенных примесей дру-

гих металлов. По кристаллической структуре они аналогичны бинарным соединениям и твердым растворам кубической сингонии экспериментальных систем Me—S и Me—Me—S , где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$. Природных ртутьсодержащих твердых растворов гексагональной сингонии системы Zn—Hg—Cd—S пока не найдено.

5. Предполагается местный источник кадмия, участвующего в образовании обогащенных им разновидностей метациннабарита и ртутьсодержащего сфалерита.

6. Полностью природный изоморфный ряд $\text{ZnS}_{\text{куб.}}$ — $\text{HgS}_{\text{куб.}}$ не известен, так как не обнаружены промежуточные твердые растворы на значительном его отрезке в центральной части между $(\text{Zn}_{0.752}\text{Hg}_{0.248})\text{S}$ и $(\text{Hg}_{0.539}\text{Zn}_{0.461})\text{S}$.

Автор благодарит Л.В. Усову и Е.Н. Нигматулину за выполненные исследования состава минералов, В.С. Гимон и В.В. Бабича, принимавших участие в оформлении статьи, А.С. Борисенко и рецензентов, сделавших ряд полезных замечаний по тексту рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

Безуглый М.М. Находка кадмий-цинксодержащего сульфида ртути на Памире // Докл. АН ТаджССР, 1975, т. XVIII, № 2, с. 51—52.

Бетехтин А.Г. Минералогия. М., Госгеоллиздат, 1950, 956 с.

Бурьянова Е.З. К минералогии и геохимии кадмия в осадочных породах Тувы // Геохимия, 1960, № 2, с. 177—182.

Васильев В.И. Сауковит (saukovite) — новый цинк-кадмийсодержащий сульфид ртути // Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 1, с. 182—185.

Васильев В.И., Лаврентьев Ю.Г. Новая ртутьсодержащая разновидность сфалерита // Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 4, с. 911—913.

Васильев В.И., Лаврентьев Ю.Г. Новые находки ртутьсодержащих сфалеритов и их значение // Геология и геофизика, 1976 (1), с. 48—53.

Васильев В.И., Гречищева В.Н. Кадырэльское ртутное рудопроявление в Туве: геологическое строение и минеральный состав руд // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (10), с. 1594—1603.

Гаськов И.В., Акимцев В.А., Ковалев К.Р., Сотников В.И. Золотосодержащие минеральные ассоциации месторождений медно-рудного профиля Алтае-Саянской складчатой области // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (9), с. 996—1004.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов / Ред. К.А. Власов. Т. 1. М., Наука, 1964, 687 с.

Гречищев О.К., Васильев В.И., Гречищева В.Н. Геологическое строение и особенности минерального состава руд Арзакского рудопроявления ртути // Геология и геофизика, 1978 (10), с. 40—48.

Груздев В.С. Изоморфизм цинка и ртути в природных сфалеритах и метациннабаритах // Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 3, с. 661—664.

Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. 1. М., Изд-во Иностран. лит., 1951, 668 с.

Кузнецов В.А., Васильев В.И., Оболенский А.А., Щербань И.П. Геология и генезис ртутных месторождений Алтае-Саянской области (Тр. ИГТ СО АН СССР, вып. 363). Новосибирск, Наука, 1978, 293 с.

Миколайчук А.Г., Дутчак В.И. О новой модификации сернистой ртути // Минер. сб. Львовск. ун-та, 1965, № 19, вып. 3, с. 368—372.

Минералы (справочник) / Под ред. Э.М. Бодштедт-Куплетской, Ф.В. Чухрова. М., Изд-во АН СССР, 1960, 616 с.

Озерова Н.А., Груздев В.С. Об изоморфизме в природных соединениях ряда ZnS—HgS // Изоморфизм в минералах. М., Наука, 1975, с. 122—132.

Протодяконова З.М., Тимофеева Т.С., Федорчук В.П. О некоторых модификациях сульфида ртути в ртутно-сурьмяных месторождениях Средней Азии // Зап. ВМО, 1971, ч. 100, вып. 6, с. 731—738.

Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Исследование системы ZnS—HgS гидротермальным методом // Геохимия, 1980, № 6, с. 808—820.

Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1978, 273 с.

Урусов В.С. Пределы изоморфных замещений и термобарометрия // Геохимия, 1987, № 4, с. 531—545.

Цинцадзе Г.В., Швелашвили А.Е. О кристаллохимической природе кадмия в сфалеритах Грузии // Сообщения АН ГрузССР, 1960, т. 25, № 1, с. 33—35.

- Allen E.T., Crenshaw J.L., Merwin H.E.** The sulphides of zinc, cadmium, and mercury, their crystalline forms and genetic conditions // Amer. J. Sci., 1912, ser. 4, v. 34, № 202, p. 341—396.
- Auvray P., Genet F.** Affinement de la structure cristalline du cinabre α -HgS // Bull. Societe Franc. de Mineralog. et de Cristall., 1973, t. 96, p. 218—219.
- Ballentine D.W.G., Ray B.** Electroluminescence and crystal structure in the alloys system ZnS-CdS // Physica, 1961, v. 27, p. 337—341.
- Barbanson L., Saulas D., Touray J.C.** Les blends mercuriferes de la region de Cabezon de la Sal (Santander, Espagne) // Bull. Miner., 1985, v. 108, № 3—4, p. 483—486.
- Buck D.C., Stroock L.W.** Trimorphism in zinc sulfide // Amer. Miner., 1955, v. 40, № 3—4, p. 192—200.
- Charbonnier N., Murat M.** Sur la determination des diagrammes de phases a temperature ambiante des sulfures mixtes appartenant aux systemes Zn-Cd-S, Zn-Hg-S, Cd-Hg-S // Compt. Rend. Akad. Sc. Paris, 1974, t. 278, ser. C, № 4, p. 259—261.
- Cheris R., Lind E.L., Davis E.A.** The preparation and crystallography of cadmium-zinc sulfide solid solutions // J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 2, p. 233—236.
- Dini A., Benvenuti M., Lattanzi P., Tanelli G.** Mineral assemblages in the Hg-Zn-(Fe)-S system at Levigliani, Tuscany, Italy // Eur. J. Miner., 1995, № 7, p. 417—427.
- Doelter C., Leitmeier H.** Handbuch der Mineralchemie. Band IV. Erste Hälfte, Dresden-Leipzig, 1926, 1003s.
- Frondel C., Palache C.** Three new polymorphs of zinc sulfide // Amer. Miner., 1950, v. 35, № 1—2, p. 29—42.
- Harris D.C.** The mineralogy and geochemistry of the Hemlo gold deposit, Ontario // Geol. Surv. Canada. Economic Geology. Report 38, 1989, 88 p.
- Hurlbut C.S.** The wurtzite-greenockite series // Amer. Miner., 1957, v. 42, № 3—4, p. 184—190.
- Koch S.** The associated occurrence of three ZnS modifications in Gyöngyösoroszi // Acta Miner. Petrol., 1958, № 11, p. 11—22.
- Kremheller A., Levine A.K., Gashurov G.** Hydrothermal preparation of two-component solid solutions from II-VI compounds // J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, № 1, p. 12—15.
- Leonard B.F., Desborough G.A., Mead C.W.** Polhemusite, a new Hg-Zn sulfide from Idaho // Amer. Miner., 1978, v. 63, № 11—12, p. 1153—1161.
- Moltzau R., Kolthoff M.** Mixed crystal formation of zinc sulfide postprecipitated with mercuric sulfide. The aging of mercuric sulfide and of zinc sulfide // J. Phys. Chem., 1936, v. 40, p. 637—643.
- Moore G.E.** Ueber des Vorkommen des amorphen Quecksilber-sulfides in der Natur // J. Pract. Chemie, Neue Folge, 1870, Bd. 2, s. 319—330.
- Nickel E.H., Nichols M.C.** Mineral reference manual. NY, 1991, 250 p.
- Potter R.W., Barnes H.L.** Phase relations in the binary Hg-S // Amer. Miner., 1978, v. 63, № 11—12, p. 1143—1152.
- Rittner E.S., Schulman J.H.** Studies on the coprecipitation of cadmium and mercuric sulfides // J. Phys. Chem., 1943, v. 47, № 8, p. 537—543.
- Strunz H., Nickel E.H.** Strunz Mineralogical Tables. 9th edition. Stuttgart, 2001, 870 p.
- Ulrich F., Zachariasen W.** Über die Kristallstruktur des α - und β -CdS, sowie des Wurtzits // Zeitschr. für Kristall. 1925, Bd. 62, Heft III/IV, S. 260—273.
- Wachtel A.** (Zn, Hg)S and (Zn, Cd, Hg)S electroluminescent phosphors // J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, № 8, p. 682—688.

*Рекомендована к печати 28 января 2011 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию 19 апреля 2010 г.,
после доработки — 18 октября 2010 г.*