

12 экз ✓

**Ag**



В.И.ВАСИЛЬЕВ

**ТВЕРДЫЕ  
ПРИРОДНЫЕ СПЛАВЫ  
СИСТЕМЫ Ag-Hg:**

**ТЕРМИНОЛОГИЯ,  
ФРАГМЕНТЫ КЛАССИФИКАЦИИ,  
ОПИСАНИЕ**

**Hg**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ  
ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И МИНЕРАЛОГИИ

В.И. ВАСИЛЬЕВ

**ТВЕРДЫЕ  
ПРИРОДНЫЕ СПЛАВЫ  
СИСТЕМЫ Ag-Hg:**

ТЕРМИНОЛОГИЯ,  
ФРАГМЕНТЫ КЛАССИФИКАЦИИ,  
ОПИСАНИЕ

НОВОСИБИРСК 1992

Васильев В.И. Твердые природные сплавы системы Ag-Hg: Терминология, фрагменты классификации, описание / РАН, Сиб. отделение, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии; Науч. ред. И.Т.Бакуменко. - Новосибирск, 1992. - 67 с.

ISBN 5-7623-06-13-5

Рассматриваются вопросы терминологии и классификации применительно к твердым веществам состава металл-металл вообще и системы Ag-Hg в частности. По кристаллохимическим особенностям предлагается различать твердые растворы металла в металле и интерметаллические соединения, природные аналоги которых в минералогических классификациях будут находиться в разных отделах: первые в отделе "Элементарные (простые) вещества", а вторые в отделе "Неорганические химические соединения". Предлагается использовать термины "амальгама" и "сплав металлов" как внеклассификационные, а для интерметаллических соединений состава металл-ртуть обосновывается введение нового термина "амальгамид". Анализируется современное состояние изученности веществ системы Ag-Hg. Детально описываются минералы этой системы (за исключением ртути и ее амальгам), представляющие собой природные  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы: ртутистое серебро, шахнерит, парашахнерит, луанхейт, мошелландсбергит, эйгенит. Описание минералов сопровождается таблицами состава и рентгеновских характеристик.

Для минералогов, геохимиков и геологов.

Научный редактор И.Т.Бакуменко

Р е ц е н з е н т ы

О.П.Иванов (ЦНИОлово), В.И.Синяков (ОИГГМ СО РАН)

© Объединенный институт геологии,  
геофизики и минералогии СО РАН,

1992

© В.И.Васильев, 1992

Достаточно полных обобщений по минералогии отдельных элементов Периодической системы, в которых бы детально рассматривались их основные и второстепенные минералы-носители, почти нет. Между тем, необходимость в подобных сводках назрела давно, хотя бы потому, что в специальной справочной литературе, особенно раннего периода, по многим минералам содержатся устаревшие данные, подчас переходящие без корректировки в новейшие публикации и различные, в том числе энциклопедические, издания. Естественно, что создание такой работы требует значительного времени комства с обычно разрозненными сообщениями, посвященными какому-либо виду, всестороннего их анализа и отбора наиболее достоверной информации.

Данная работа представляет собой часть подготавливаемой монографии "Минералогия ртути", касающаяся лишь твердых фаз природной бинарной системы Ag-Hg, известных к настоящему времени и утвержденных Комиссией новых минералов и названий минералов (КНМ) ММА. Описанию минералов предшествует раздел, в котором фрагментарно рассматриваются вопросы терминологии, классификации минералов состава металл-металл, состояния изученности системы Ag-Hg и её веществ.

Сведения о минералах излагаются преимущественно в порядке, принятом в справочнике "Минералы" (1960), но наименование специальных разделов по тем или иным их свойствам, ассоциациям и генезису не предусмотрено. Описания сопровождаются таблицами межплоскостных расстояний, показанными, так же как и параметры решеток, в ангстремах ( $\text{\AA}$ ), таблицами состава. Иногда приходилось нарушать принятый порядок в расположении подразумевавшихся разделов из-за необходимости введения материала, способствующего логическим переходам между взаимосвязанными вопросами и обоснованию выводов по обсуждаемым положениям.

Автор будет признателен читателям за любые замечания, направленные на улучшение работы.

## ВОПРОСЫ ТЕРМИНОЛОГИИ, КЛАССИФИКАЦИИ МИНЕРАЛОВ СОСТАВА МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ И СИСТЕМЫ Ag-Hg В ЧАСТНОСТИ

---

Всё многообразие видов в мире минералов может быть распределено по трем основным отделам: 1) элементарные (простые) вещества, 2) неорганические химические соединения, 3) органические химические соединения. Любые природные фазы состава металл-металл, в том числе с ртутью, делятся на две категории веществ, которые в минералогических классификациях будут порознь находиться в первых двух отделах. Среди природных сочетаний металлов с ртутью наиболее распространены сплавы системы Ag-Hg, до сих пор часто обобщенно именуемые "амальгамами серебра". Перед описанием минералов этой системы необходимо остановиться на смысле терминов "интерметаллид" (интерметаллическое соединение), "сплав металлов", "амальгама", "амальгамид", употребляемых в данной работе. Прежде всего о термине "интерметаллид", определяющем один из типов веществ, поскольку смысл его с введением в литературу Ф.Невиллем (Курнаков, Степанов, 1905).

На раннем этапе исследований различных систем с металлами "интерметаллическими" были названы однофазовые синтетические сплавы отдельных металлов друг с другом, свойства и поведение которых с реактивами были похожи на свойства и поведение химических соединений. Одно время они же именовались Н.С.Курнаковым "металлическими соединениями". В начале XX в. Н.С.Курнаков и Н.И.Степанов писали: "Уже прошло то время, когда существование взаимных химических соединений между подчеркнуто В.В.) подвергалось сомнению. Класс "интерметаллических" соединений, как его обозначает Невилль, теперь довольно обширен и непрерывно обогащается целым рядом новых веществ. При постоянном обращении с подобными телами является настоятельная потребность в более однообразной номенклатуре для них... Рассматривая интерметаллические соединения как производные водородистых металлов или "гидрогенидов", можно обозначить весь этот класс общим именем "металлидов". Подобно уже имеющимся в литературе обозначениям - "теллуриды", "карбиды", "фосфиды" - мы получаем "станниды", "плумбиды", "меркуриды", "кадмиды", "куприды" и

т.д., как названия для определенных соединений олова, свинца, ртути, кадмия, меди и т.д. с другими металлами..." (Курнаков, Степанов, 1905, с.669-670). Можно думать, что термин "интерметаллические соединения" не был упразднен и заменен термином "металлиды", а стал относиться к ограниченной группе химических соединений только металлов друг с другом в сообществе веществ названных "металлидами" (металлическими соединениями), так как спустя почти 60 лет И.И.Корнилов, последователь Н.С.Курнакова, совершенно определенно писал по этому поводу: "...По терминологической сущности в понятие "интерметаллические соединения" не могли быть включены многие соединения металлов с металлоидами (неметаллами - В.В.), даже те соединения, которые обладают металлическим типом химической связи, такие, например, как бориды, карбиды, силициды и нитриды. Под этим названием нельзя было объединить

"интерметаллическое соединение" буквально означает "межметаллическое соединение" и по своему смыслу он включает только соединения между металлами и исключает соединения металлов с металлоидами" (Корнилов, 1964, с.4).

Расширявшееся во времени Н.С.Курнакова представление о сущности термина "интерметаллическое соединение", в конце концов разошедшееся на определенном этапе с первоначальной интерпретацией, привело к тому, что уже в 1958 г. только в одной из глав известной монографии Пирсона (Pearson, 1958) было табулировано не менее 1300 типичных интерметаллических и приравненных к ним фаз, среди которых много аналогов природным минеральным видам из соответствующих типов и классов веществ, индивидуализированных в минералогических систематиках (карбиды, нитриды, фосфиды, арсениды и их аналоги, теллуриды, селениды, сульфиды, простые оксиды металлов и др.). По сути дела, здесь были собраны химические соединения, ранее отнесенные Н.С.Курнаковым и Н.И.Степановым, а позднее И.И.Корниловым к классу металлидов, в основном по проявленным у них в той или иной степени металлическим свойствам.

В начале 60-х годов текущего столетия в отечественной справочно-энциклопедической литературе, несмотря на имеющиеся противоречия в формулировках, все же прослеживалась тенденция выделения интерметаллических соединений в качестве обособленной группы веществ (Физ. энцикл. слов., 1963, т.3, с.188-190; Краткая хим.

энциклопедия, 1964, т.3, с.139-141). Казалось бы, последнее слово по поводу взаимоотношения терминов "интерметаллиды" и "металлиды" сказал в предисловии к русскому переводу работы "Интерметаллические соединения" Дж.Вестбрук, редактор и один из её авторов: "Использование определения для узкой группы веществ, связанных с понятием "интерметаллиды", не следует рассматривать отдельно от более общей группы соединений металлов, получивших русское название "металлиды". Здесь мы имеем в виду только соединения типа металл-металл как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состояниях, образующихся в двойных и многокомпонентных системах.

Этот термин теряет смысл в том случае, когда рассматриваются соединения типа металл-неметалл (например, силициды и сульфиды)..." (Интерметаллические соединения, 1970, с.9).

Тем не менее, до сих пор, вопреки уже намеченной соподчиненности терминов "интерметаллические соединения" и "металлиды", между ними кое-где ставится знак равенства и они употребляются как синонимы (Хим. энцикл. слов., 1983, с.223, 325). В самых последних энциклопедических изданиях приводятся такие определения термина "интерметаллическое соединение":

1. "Интерметаллиды (от лат. *inter* - между и металл) (интерметаллические соединения) - химические соединения двух или нескольких металлов между собой. Относятся к металлическим соединениям, или металлидам (т.е. входят в состав класса "металлиды" по Н.С.Курнакову и Н.И.Степанову - В.В.) ..." (Хим. энциклопедия, 1990, т.2, с.243).

2. "Интерметаллические соединения (металлические соединения, металлиды) - в узком смысле кристаллы, представляющие собой соединения металлов друг с другом; в широком смысле - двух- или многокомпонентные кристаллы, электронное строение которых имеет характерные признаки металла (или полупроводника)..." (Физ. энциклопедия, 1990, т.2, с.162).

Сравнивая обе формулировки, можно сразу заметить между ними, как будто, ощутимое различие: в первой намечается возврат к оригинальному толкованию термина, а во второй, наряду с отождествлением терминов "интерметаллиды" и "металлиды", - тенденция реанимации расширенной трактовки смысла названия того времени,

когда к интерметаллидам стали причислять дополнительно большое количество бинарных и многокомпонентных соединений металлов с полуметаллами и неметаллами, как правило, обладающих полупроводниковыми свойствами. Однако при знакомстве с развернутыми пояснениями к формулировкам выясняется, что различия, по существу, нет, так как в обоих случаях фигурируют в виде примеров одни и те же вещества, которые охватываются таксоном более высокого ранга - "металлиды", - никогда не применявшимся в минералогии.

Таким образом, если пользоваться предлагаемыми сейчас критериями идентификации природных интерметаллических соединений для дальнейшего выделения их в минералогических систематиках в единственном типе (или классе) "Интерметаллиды", то помимо обязательных химических соединений состава металл-металл в него попадут из других типов очень многие минералы - химические соединения и твердые растворы полуметаллов, металла с полуметаллом или с неметаллом со свойствами металла или полупроводника. В их числе окажутся практически

карбиды с аналогами, теллуриды, частично сульфиды, оксиды и др. Вряд ли этот подход целесообразен, так как возникнет необходимость реконструкции известных минералогических классификаций, причем несомненно усложнится инфраструктура схемы группировки таких "интерметаллидов", извлеченных из разных классов.

В "Минералогии" А.Г.Бетехтина (1950) предусматривалась на будущее возможность распределения минеральных видов по классам в разделе "Самородные элементы и интерметаллические соединения", но это было сделано впервые у нас в стране в выпусках справочника "Минералы" (1960), где интерметаллические соединения представлены самостоятельным классом из 18 минералов.

Современные справочники и сводки по минералогии иллюстрируют постоянно растущее количество природных "интерметаллических соединений", правда, пока лишь с сочетаниями элементов металл-металл и металл-полуметалл, насчитывающее более 80 видовых наименований только по двум публикациям (Юшко-Захарова и др., 1982; Минералы..., 1986). В последних учебных руководствах по минералогии интерметаллиды иногда указываются в классификации как отдельный тип соединений, но не рассматриваются (Годовиков, 1975, 1983), либо вообще не упоминаются (Хёрлбат, Клейн, 1982; Берри и др., 1987).

В настоящей работе термин "интерметаллиды" (интерметаллические соединения) применяется к минералам, представляющим собой химические соединения двух или нескольких металлов, независимо от наличия или отсутствия у них металлических свойств, хотя большинство интерметаллидов обладает этими свойствами благодаря доминирующему металлическому типу химической связи в них. Отсюда ясно, что они не должны входить в классификации в отдел "Элементарные (простые) вещества", так как относятся именно к химическим соединениям с присущей им индивидуальной кристаллической решеткой, поэтому с полным основанием интерметаллиды могут быть включены в отдел "Неорганические химические соединения" в качестве одного из нескольких типов веществ. Термин не распространяется на минералы состава металл-полуметалл и металл-неметалл, даже имеющие электронное строение металла или полупроводника. По принципу сходства свойств этих минералов со свойствами собственно интерметаллидов и с учетом "анионной" составляющей, значительная часть их может быть сгруппирована в этом же отделе в двух характерных типах: "Семиметаллиды" (semi - полу- и металл), куда полностью войдут арсениды, антимониды, висмутиды и "Параметаллиды" (para - возле-, около- и металл), объединяющем металлоподобные фазы внедрения: карбиды, нитриды, силициды, фосфиды. Все остальные минералы, близкие к интерметаллидам по некоторым свойствам, позволявшим ранее считать их интерметаллическими фазами, вполне обоснованно занимают свое место в различных классах соединений типов "Халькогениды" и "Кислородные соединения" и не нуждаются в переводе в любой другой тип.

Что касается термина "сплав металлов", то нужно сказать следующее. Он иногда встречается в литературе в качестве классификационного названия отдельных групп минералов (Strunz, 1970) и кое-когда противопоставляется термину "интерметаллическое соединение" (Минералы..., 1986), что совершенно неверно. Вообще "сплавами" считаются "...макроскопически однородные вещества, получаемые сплавлением двух и более металлов, неметаллов, окислов, органических веществ и т.п. ..." (Физ. энцикл. слов., 1983, с.715), т.е. одно- или многофазовые техногенные продукты, образующиеся в результате сплавления нужных компонентов, кристаллизации из расплава, конденсации паров, электроосаждения из раствора и при других способах синтеза веществ. В то же время "спла-

вом металлов" называют "...вещества с металлическими свойствами, состоящие из двух или нескольких элементов, из которых, по крайней мере, один — металл. Различают однофазные и многофазные сплавы, причем фазами могут быть: чистые компоненты, интерметаллиды или твердые растворы ..." (Хим. энцикл. слов., 1983, с.539). Несмотря на имеющиеся неточности в определении, из него следует главный вывод, что термин "сплав металлов", судя по охвату им разнообразных веществ, является внеклассификационным и применение его без конкретизации не позволяет сразу установить о каком именно сплаве идет речь: гомогенном химическом соединении или твердом растворе, либо гетерогенном — смеси кристаллохимически неравноценных фаз, тем более, что формулировкой допускается участие в сплаве неметаллических элементов. Поэтому термин должен использоваться лишь для выражения общего впечатления о веществе, когда подразумевается любое одно- или многофазовое состояние только компонентов-металлов с неопределенной структурой. С этой точки зрения комбинации металла с металлом, выкристаллизовавшиеся как минералы из расплава, гидротермального раствора, парогазового флюида и других природных сред, могут в первом приближении считаться естественными сплавами металлов. Однако по вышеприведенным соображениям выделение самостоятельного таксона в минералогических систематиках и обозначение его термином "сплав металлов" лишено смысла.

В отношении терминов "амальгама" и "амальгамид", часто упоминающихся в тексте, причем последним назван и отдельный класс среди интерметаллидов, необходимо сделать расширенные пояснения.

Как известно, большое количество терминов пришло в минералогическую литературу из химии, физики, металловедения и других областей естествознания и техники. Иногда приложение кое-каких из них к природным веществам оказывается не совсем удачным либо с самого начала, либо в дальнейшем из-за искажения первичного смысла, противоречий в определениях, частичной или полной утраты значения по мере совершенствования знаний о предмете. Так, очевидно, обстоит дело и с названием "амальгама", происхождение и оригинальная смысловая нагрузка которого вряд ли когда-нибудь откроются. Томас Акина в труде "Секреты алхимии" (XII век) использовал, возможно уже употреблявшийся ранее, термин "амальгама" для веществ, полученных в результате опытов по растворимос-

ти металлов в ртути (Mellor, 1923).

вначале считались жидкие и тестообразные по консистенции массы ртути с растворенными Ag, Au либо благородными цветными металлами. Впоследствии название "амальгама" распространилось и на твердые сплавы металлов с ртутью. Даже сейчаслюбые искусственные и природные сочетания ртути с одним или несколькими металлами, полуметаллами часто обобщенно именуется "амальгамами" (Козловский и др., 1971), хотя ещё X.Берман и Г.Харкорт (Berman, Harcourt, 1938) высказывались против этого названия для определенных минеральных видов и разновидностей. Очевидно настало время более чётко определить группу веществ, обозначаемых этим термином, так как ещё на раннем этапе изучения природных "амальгам" выяснилась их неоднородность, наличие среди них

ву и свойствам фаз. По этому поводу В.И.Вернадский писал: "Химический состав природных амальгам чрезвычайно колеблется, так что их нельзя считать за определенные соединения. Они должны быть, вероятно, отнесены к типу твердых растворов или тонких механических смесей, частью даже, может быть, к смесям твердых и жидких тел. Может быть, среди них находятся определенные химические соединения  $AgHg$ ,  $Ag_3Hg_4$  или  $AuHg$ , но они неотделимы от твердых растворов ртути в серебре... Во всяком случае уже теперь ясно, что было бы ошибочным соединять все серебряные амальгамы в один минерал, как это часто делают" (Вернадский, 1955, с.243).

В отечественных справочно-энциклопедических источниках можно проследить, начиная с 1961 г., эволюцию смысла термина "амальгама", который сегодня сводится к следующему: "Амальгамы (ср. лат. *amalgama* - сплав, через арабск., от греч. *malagma* - мягкая прокладка) - сплавы металлов с ртутью. В зависимости от соотношения компонентов, природы металла и температуры представляют собой гомогенные системы (жидкие или твердые р-ры, твердые интерметаллиды) или гетерогенные... Твердые интерметаллиды (иногда называемые меркуридами) образуются в большинстве изученных систем металл-ртуть..." (Хим. энциклопедия, 1988, т.1, с.123). Из этой формулировки видно, что под исторически сложившимся названием "амальгамы" в одной, по сути дела, внеклассификационной (см. объяснения к термину "сплав металлов") группе веществ ока-

зываются разнородные по физическому состоянию и кристаллохимическим свойствам металлические системы с ртутью. В то же время она не дает ответа на главный вопрос: с каких структурных позиций и в каких границах концентрации ртути в металле или металла в ртути вещество следует считать амальгамой? Помимо химических соединений металлов с ртутью, в природных условиях примером такой неопределенности являются как самородные Ag, Au, Pb и другие с изоморфной примесью ртути от следов до десятков процентов, так и сама ртуть с переменными количествами растворенных металлов. Можно ли, в частности, назвать "амальгамой" серебро с 0,01% ртути или ртуть с 0,01 % серебра, хотя формально оба минерала подпадают под действие данной формулировки?

Вероятно термином "амальгама" в отличительных целях стоит именовать только жидкое или тестообразное в обычных условиях гомогенное или гетерогенное вещество, состоящее из двух и более металлов (или с полуметаллами) с главным компонентом ртутью и концентрациями примесных компонентов, превышающими предел их растворимости в ртути в этих условиях. Другими словами, амальгама должна рассматриваться как ртуть "загрязненная" выше допустимого уровня каким-либо металлом (или полуметаллом). Существование системы как амальгамы обусловлено изменением количества любого из входящих компонентов, вызывающим превращение её в твердое, одно- или многофазовое вещество, которое может быть твердым раствором, интерметаллическим соединением (амальгамидом) или смесью однофазовых компонентов. Индивидуально они могут быть распределены в систематиках по соответствующим отделам, типам и группам согласно своим кристаллохимическим свойствам. Поэтому к твердым гомогенным производным аналогичного элементного состава вряд ли целесообразно применять термин "амальгама".

Название "амальгамиды" для химических соединений ртути с металлами (интерметаллидов) и для одного из классов в типе интерметаллических соединений нами выбрано не случайно. Во-первых, в нем одновременно отражены преемственность минералами (и в целом классом) оригинального наименования группы веществ, ранее считавшихся "амальгамами", а также сходство вом типичных амальгам при несовпадении их физического состояния. Во-вторых, оно указывает на частный случай генезиса отдель-

ных минералов, поскольку, как будет обсуждаться далее, жидкая и "полужидкая" (тестообразная) амальгама в специфических условиях склонна к демеркуризации и служит начальным звеном в цепочке веществ, возникающих при направленном её изменении, которое в идеале должно заканчиваться высвобождением металла, первично растворенного в ртути. В числе промежуточных (переходных) звеньев между крайними членами цепочки амальгама - растворенный металл образуются (в результате фазового перехода I-го рода) при "старении" амальгамы одно или несколько твердых интерметаллических соединений, структуры которых могут не совпадать. Часть этих соединений с критической концентрацией ртути способна вновь возвращаться в первоначальное состояние гомогенной или гетерогенной амальгамы вследствие изменения P - T-параметров среды и механических воздействий.

Сказанное не означает, что интерметаллиды ртути (амальгамиды), равно как и твердые растворы ртути в металле, с элементарным составом той или иной амальгамы не кристаллизуются непосредственно в благоприятной природной обстановке, чему есть много примеров.

Учитывая отмеченные особенности интерметаллидов ртути, их можно в целом именовать а м а л ь г а м и д а м и, понимая под этим термином твердое, однофазовое в обычных условиях химическое соединение двух и более металлов, одним из которых является ртуть, с индивидуальной кристаллической решеткой, отличной от решеток компонентов соединения.

После сделанных предварительных замечаний рассмотрим природные вещества только бинарной системы Ag-Hg, поскольку её минералы наиболее распространены среди всех сплавов металлов с ртутью (производные минералообразования в тройных системах Ag-Au-Hg, Ag-Sb-Hg и др. не рассматриваются).

В природной системе Ag-Hg известны три группы минералов: ртуть и её амальгамы, ограниченные твердые растворы ртути в серебре и амальгамиды серебра. Кроме ртути, которая вообще в природной обстановке никогда не бывает абсолютно чистой, все остальные минералы, как говорилось выше, именовались "серебряными амальгамами".

О присутствии твердых "серебряных амальгам" в ряде полиметалльных (существенно серебряных), медных или ртутных рудников

Германии (Мошелландсберг), Франции (Шаланш), Швеции (Сала), Норвегии (Конгсберг), Чили (Аркверос, Бордос, Родаито, Росилья), Мексики (Агуилилья) и других уже упоминалось свыше двух-трех столетий назад. Крупные образцы в больших количествах встречались на рудниках Сала, Конгсберг, Мошелландсберг, Аркверос. Некоторые самородки "аркверита" из Сантьяго и Агуилилья имели массу в несколько килограммов, но были ли они гомогенны - не ясно (Вернадский, 1955). Вероятно, вначале "амальгама серебра" была найдена около 1660 г. в Сала, а потом во многих других местах (Mellor, 1923). Первые сведения о твердой, высокортутистой (до 73,3 % Hg) "серебряной амальгаме" Мошелландсберга и её составе, по-видимому, относятся к 1776-1790 гг. (Ferber, 1776; Rome de L'Isle, 1783; Neuer, 1790)\*. В XIX в. И. Домейко (1841 г.) и Ф. Пизани (1872 г.) были определены составы серебряных твердых фаз с 13,5 и 4,74-13,7 мас.% ртути, получивших разные названия в зависимости от места находки: "аркверит" и "конгсбергит". Вскоре И. Домейко "добавил" к ним еще один минерал - "бордозит" с содержанием ртути 30,76 мас.% и выше (Doelter, Leitmeier, 1926; Дж. Дэна и др., 1951).

Постепенно выяснилось, что природные твердые "амальгамы серебра" не представляют собой единого, как это считалось вначале, изоморфного ряда с крайними членами Ag и Hg. Стремление объяснить ещё на раннем этапе исследований намечающееся разнообразие составов этих веществ было, очевидно, одной из причин, побудившей к экспериментальным работам с системой Ag-Hg и изучению её фаз (Reinders, 1906; Jones, 1910; Goldschmidt, 1931; Stenbeck 1933; De Right, 1933; Day, Mathewson, 1938 и др.). В системе Ag-Hg были получены  $Ag_2Hg_4$ ,  $Ag_5Hg_8$ ,  $Ag_2Hg_5$ ,  $AgHg$ ,  $AgHg_{31}$ ,  $AgHg_{15}$ ,  $AgHg_{11}$ ,  $AgHg_7$ ,  $AgHg_5$ ,  $AgHg_3$ ,  $AgHg_2$ ,  $Ag_2Hg$ ,  $Ag_2Hg_3$  и др. (Crookewit, 1848; Jones, 1910; Müller, Hönig, 1922) и определены плотности "амальгам" в диапазоне содержаний в них серебра от 0 до 94,0 мас.% (Maey, 1905). Для некоторых из них Дж. Джаули (Mellor, 1923) нашел удельный вес:

Ag, %	34,5	51,6	53,5	60,9	74,6	72,3
Удельный вес	14,68	12,49	13,25	12,34	12,54	11,42

В отдельных случаях он почти совпадает с плотностью извест-

\* Ссылки по C.Hintze, 1904 и U.Heidtke, 1984.

ных или позднее обнаруженных минералов этой системы. Х.Джонс (Jones, 1910), получивший "амальгаму" состава  $AgHg$ , сообщил, что её удельный вес равен 12,8099, что очень близко к плотности ртутистого серебра с высоким ( $\approx 50$  мас.%) содержанием Hg и почти соответствует плотности парашахнерита. Более поздние работы касались уточнения пределов растворимости Hg в Ag, областей существования отдельных фаз системы и параметров их ячеек (Hund, Müller, 1951; Rayson, Calvert, 1958; Pearson, 1958; King, Massalski, 1961 и др.). Результаты первых опытов показали, что среди синтезированных "амальгам серебра" имеются три твердые фазы:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , отличающиеся кристаллохимически.

Согласно А.Мэрфи и Д.Престону (Murphy, 1931) область гомогенности, занятая кубической  $\alpha$ -фазой в системе Ag-Hg, достаточно обширна и протягивается до 47,5 мас.% Hg. Аналогичная серебру гранцентрированная ячейка фазы имеет параметр, увеличивающийся с ростом количества ртути, что было дополнительно подтверждено позже (Day, Mathewson, 1938; Hund, Müller, 1951). Дэй и Мэтьюсон (Day, Mathewson, 1938) пришли к выводу, что предел насыщения ртутью  $\alpha$ -фазы следует продлить

52,4 мас.% Hg при 276 °C, параметр ячейки которой возрастает до  $\approx 4,191$  Å. Таким образом, в системе Ag-Hg экспериментально было установлено наличие непрерывных твердых растворов на основе кристаллической решетки Ag (кубич.) до состава, близкого к  $Ag_5Hg_3$ .

Гексагональная  $\beta$ -фаза ( $\epsilon$ - или  $\zeta$ -фаза по Goldschmidt, 1928; King, Massalski, 1961) с  $a = 2,976$  Å появляется в смеси с  $\alpha$ -фазой уже при концентрации серебра 47,5 мас.% (52,5 % Hg) (Murphy, 1931). В "чистом" виде она, по мнению автора, образуется в очень узком диапазоне состава, ограниченном в системе Ag-Hg 40 мас.% Ag, и для неё возможны формулы  $Ag_5Hg_4$  или  $Ag_4Hg_3$ . По данным Х.Кинга и Т.Массальски (King, Massalski, 1961), при температуре 150 °C в интервале концентраций Hg 58,88–61,3 мас.% (43,5–46,0 ат.%) кристаллизуются вещества переменного состава на основе  $\beta$ -фазы. При содержании ртути 59,86 мас.% (44,5 ат.%)  $\beta$ -фаза характеризуется плотноупакованной гексагональной кристаллической решеткой с периодами  $a = 2,9896$  и  $c = 4,8413$  Å. Состав фазы может быть выражен эмпирической формулой  $Ag_{1,11}Hg_{0,89}$ , и в этом случае её рентгеновская плотность равна  $13,21$  г/см<sup>3</sup>.

Однако в 1975 г. К.Нирмала и Д.Говда (Nirmala, Gowda, 1975) сообщили об искусственно выращенных гидротермальным способом кристаллах "серебряной амальгамы"  $\text{AgHg}$  (Ag 34,97 мас.%, Hg 65,03 мас.%, теорет.), имеющей гексагональную сингонию (пространственная группа  $R6_2$  или  $R6_22$ ) и отнесенной к той же  $\beta$ -фазе, несмотря на наличие у синтезированного вещества индивидуальной рентгенограммы и других параметров ячейки ( $a = 8,147$ ;  $c = 8,855$  Å;  $c/a = 1,086$ ). Расчетная плотность этой "амальгамы серебра" -  $12,076$  г/см<sup>3</sup> ( $Z = 12$ ), значительно меньше рентгеновской плотности  $\beta$ -фазы Мэрфи-Престона и Кинга-Массальски. Спустя почти 10 лет вышла статья о находке нового минерала луанхейта -  $\text{Ag}_3\text{Hg}$  (Ag 61,73 и Hg 38,27 мас.%, теорет.) (Dianxin et al., 1984) также гексагональной сингонию и с оригинальной рентгенограммой, не похожей на рентгенограммы всех предыдущих амальгамидов. Минерал заметно отличается параметрами элементарной ячейки ( $a = 6,61$ ;  $c = 10,98$  Å) и при среднем количестве Ag 62,4 мас.% и Hg 37,9 мас.% ( $\text{Ag}_3,01\text{Hg}_0,99$ ) имеет рентгеновскую плотность  $12,55$  г/см<sup>3</sup> ( $Z = 6$ ). Отсюда следует вывод, что к настоящему времени в разных местах диаграммы состояния системы Ag-Hg наметилось несколько гексагональных амальгамидов с различными кристаллохимическими свойствами.

Возникновение  $\gamma$ -фазы в системе Ag-Hg зафиксировано уже в интервале содержания Ag от 40 до 30 мас.%, где она присутствует одновременно с  $\beta$ -фазой. Предполагалось (Murphy, 1931), что зона гомогенности  $\gamma$ -фазы с объемно-центрированной кубической ячейкой и параметром  $a = 10,0$  кÅ ( $10,02$  Å) лимитируется узкими рамками состава с 30-29 мас.% Ag ( $\text{Ag}_4\text{Hg}_5$  и  $\text{Ag}_3\text{Hg}_4$ ), а "амальгамы" с количеством Ag менее 29 мас.% при комнатной температуре представляют собой смесь твердой  $\gamma$ -фазы и очень разбавленного раствора Ag в ртути. С.Стенбек (Stenbeck, 1933) нашел применительно к синтезированному веществу, что период "a" решетки  $\gamma$ -фазы, насыщенной при 100 °C ртутью, равен  $10,031$  кÅ ( $10,051$  Å), а при меньшем пределе насыщения, но при той же температуре -  $10,013$  кÅ ( $10,033$  Å). Как указывает автор, однородный сплав был им получен только с 74,0 мас.% ртути ( $a = 10,044$  Å), что несколько увеличивает интервал гомогенности фазы в сравнении с данными А.Мэрфи и Д.Престона до состава  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ , уже близкого к считавшемуся идеальным для неё  $\text{Ag}_5\text{Hg}_8$  (Hg 74,84 мас.%), но ле-

жашему, однако, в области смеси  $\gamma$ -фазы и жидкой ртути (Murphy, 1931; Pearson, 1958; Хансен, Андерко, 1962).

Недавняя находка минерала эйгенита (Kucha, 1986) со структурой  $\gamma_2$ -латуни, но обратными количествами компонентов ( $\text{Ag} 69,0 - 76,2$  мас.% и  $\text{Hg} 28,2 - 22,8$  мас.%) по сравнению с "классической"  $\gamma$ -фазой, "внедряющегося" в поле твердых растворов  $\alpha$ -фазы (ртутистого серебра) на известной диаграмме состояния системы  $\text{Ag-Hg}$ , нарушила, наравне с открытием фазы Нирмалы-Говды и минерала лунанхейта, её инфраструктуру. Эти открытия внесли сомнения в сложившиеся в результате ранних экспериментальных исследований представления о количестве твердых фаз в системе, свойствах части из них и фазовых границах.

Становится очевидным, что наши знания о системе  $\text{Ag-Hg}$  в настоящее время ещё несовершенны и необходимо продолжение экспериментальных работ, тем не менее в ней надежно установлено наличие твердых растворов ртути в серебре и существование нескольких амальгамидов.

Уже после первых опытов стало возможным сравнить характеристики синтетических веществ системы  $\text{Ag-Hg}$  и природных твердых "амальгам серебра". Было подтверждено сходство синтетической  $\alpha$ -фазы с такими минералами, как "аркверит", "конгсбергит". У  $\beta$ -фазы аналогом в дальнейшем оказался шахнерит, а с  $\gamma$ -фазой Мэрфи-Престона полностью совпал мошелляндсбергит. Пока еще не ясно с какой фазой может быть отождествлен "бордозит", сведения о котором чрезвычайно скудны и противоречивы.

Кристаллохимические различия синтезированных твердых фаз системы  $\text{Ag-Hg}$  и природных аналогов послужили основанием для распределения их в самостоятельных группах двух разных классов: 1) "Самородные металлы, полуметаллы и их твердые растворы (в отделе "Элементарные (простые) вещества") и 2) "Амальгамиды" (отдел "Неорганические химические соединения", в типе "Интерметаллиды").

В первом классе находятся две группы ртутных минералов системы: а) группа самородной ртути и амальгам и б) минералы группы меди-золота. Из названия первой группы видно какие минералы она объединяет<sup>х</sup>. Во вторую группу нами

считаемся здесь минералами многокомпонентных систем, ртути<sup>х</sup> минералы этой группы в работе не описываются.

тистое серебро, так как оно является ртутьсодержащей разновидностью самородного серебра (политип ЗС) – одного из членов группы меди-золота, имеющего одинаковый с медью тип кристаллической структуры А1.

Во втором классе, в группе "Амальгамиды серебра", куда входят не только представители бинарной системы Ag-Hg, выделены подгруппы шахверита-парашахверита и мошелландсбергита.

Из сделанного подразделения ясно, что в работе последовательно рассматриваются природные аналоги искусственных  $\alpha$ -,  $\beta$ ,  $\gamma$ -фаз.

### К Л А С С: САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ПОЛУМЕТАЛЛЫ И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ГРУППА МЕДИ-ЗОЛОТА

Ртутистое серебро (mercurial silver) –  $\alpha$ -Ag<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub> (x ≤ 0,372).

В качестве самостоятельных минералов среди "амальгам серебра" прежде выделялись "аркверит", "конгсбергит" и "бордозит" – наследники названий известных месторождений в Чили и Норвегии, где они были найдены. Для них разными авторами указывалось различное и зачастую перекрывающееся содержание ртути: 13,5 мас.% для "аркверита", от 5 до 60 мас.% (!) для "конгсбергита" и 30,8 мас.% для "бордозита" (Бетехтин, 1950; Дж.Дэна и др., 1951; Ramdohr, 1975; Штрюбель, Циммер, 1987). В зависимости от установленного количества ртути или серебра этим минералам в разное время приписывались формулы: Ag<sub>32</sub>Hg, Ag<sub>12</sub>Hg, Ag<sub>6</sub>Hg, Ag<sub>5</sub>Hg, Ag<sub>7</sub>Hg<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>Hg<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>Hg<sub>5</sub> и др. У большинства из них впоследствии был определен тип кристаллической ячейки, свойственный серебру и меди.

Еще Х.Берман и Г.Харкорт (Berman, Harcourt, 1938), считая природную  $\alpha$ -фазу твердым раствором ртути в серебре, предлагали рассматривать её в качестве разновидности серебра и именовать ртутным серебром. Такой же точки зрения придерживается В.А.Атанасов (Atanasov, 1969), полагая, что её можно называть и природной  $\alpha$ -амальгамой серебра. Как ртутистое серебро "конгсбергит", "аркверит" и "бордозит" фигурируют в отдельных руководствах по минералогии (Бетехтин, 1950; Дж.Дэна и др., 1951; Минералы, 1960),

хотя в некоторых из них (Минералы, 1960) они одновременно относятся и к "собственно амальгаме серебра" с суммарной характеристикой физических свойств, присущих порознь  $\alpha$  -,  $\beta$  -,  $\gamma$  -фазам, что явно некорректно.

Поскольку в системе Ag-Hg экспериментально подтверждено наличие ограниченного ряда твердых растворов ртути в серебре ( $\alpha$ -фаза), сохраняющих его кристаллическую структуру, следует; очевидно, применять для всех членов этого ряда название "ртутистое серебро". Правда, и в данном случае встает вопрос о начальной концентрации ртути, дающей право на выделение особой его разновидности. Нам кажется, что для этого за нижний предел содержания ртути в серебре целесообразно условно принять её количество, увеличивающее параметр ячейки минерала на 0,001-0,002 Å, что соответствует первым процентам примеси ртути. Верхняя граница существования ртутистого серебра будет обусловлена сохранением у него кристаллической структуры  $\alpha$  -фазы до максимально возможного экспериментально установленного содержания Hg в 52,4 мас. % (Day, Mathewson, 1938).

Физические свойства и закономерности их изменения у ртутистого серебра изучены недостаточно. В частности, не известны реальная плотность большинства встречавшихся образцов, степень их гомогенности. Не ясно также при какой концентрации ртути серебро делается хрупким, на что иногда указывается (Минералы, 1960; Ramdohr, 1975), и становится ли оно на самом деле таким, не изменяя своей структуры. Точно не установлено, появляется ли спайность у ртутистого серебра по мере обогащения его ртутью и когда это происходит.

Скудность, а нередко и противоречивость сведений о ртутистом серебре в большинстве случаев связана не только с микроскопическими размерами его зерен, но и с частым срастанием с другими фазами амальгамидов серебра, что подтверждается и нашими наблюдениями. В компактном, многофазовом агрегате Ag-Hg-сплавов достаточно трудно выделить какую-либо из фаз в чистом виде для детального изучения, тем более, если агрегат имеет малые размеры и микрозернистую структуру. По-видимому, некоторые несоответствия в ранних описаниях свойств ртутистого серебра вызваны именно этим обстоятельством, когда исследовался гетерогенный материал,

содержавший одновременно частицы  $\alpha$ -фазы переменного состава и зерна  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз. Даже в современной литературе нередко относят к ртутистому серебру изотропные (под микроскопом) индивиды с составом, не выходящим за рамки экспериментально установленной области существования  $\alpha$ -фазы, не учитывая возможного присутствия других фаз с близким составом, но иной структурой.

Изложенное показывает, что представители ртутистого серебра нуждаются в дальнейшем всестороннем изучении и в настоящий момент реальна лишь общая их характеристика с некоторой детализацией применительно к каждому конкретному случаю.

Обычно ртутистое серебро образует неправильные по форме небольшие агрегаты, зерна, дендриты, пленки, корочки. Кристаллы (октаэдры) достоверно известны только для "аркверита" из Аркверос (Чили) (Goldschmidt, 1913). Упомянувшиеся кубооктаэдрические (Атанасов, 1978) и другие более сложные по габитусу кристаллы (Минералы, 1960) не были надежно диагностированы; последние, видимо, относятся, судя по "Атласу кристаллических форм" (Goldschmidt, 1913), к мошелландсбергиту ("mercure argentale").

По структуре ртутистое серебро - аналог чистого серебра (политип 3С), структурный тип меди AI, пространственная группа  $Fm\bar{3}m, Z = 4$ . Параметр ячейки чистого серебра  $a = 4,077 \text{ \AA}$  (18 °C) и  $4,086 \text{ \AA}$  (25 °C) увеличивается при обогащении серебра ртутью до максимального  $\approx 4,19 \text{ \AA}$  у природных образований (50 мас.% Hg; Сала, Швеция) (Zakrzewski, Burke, 1987). Редкими рентгеновскими исследованиями природного материала разного состава на одном и том же объекте подтверждается тенденция практически линейного роста параметра ячейки в зависимости от содержания ртути в минерале (Атанасов, 1969; Атанасов, 1971). Рентгенограммы чистого серебра и ртутьсодержащей разновидности идентичны, но последние отличаются большими значениями межплоскостных расстояний, что можно использовать при первичной диагностике как критерий вероятного присутствия в серебре структурных примесей также сурьмы, висмута и др.

Ртутистое серебро с малым количеством Hg на свежем изломе серебристо-белое, как и чистое серебро; более богатое Hg имеет желтоватый оттенок; и то и другое с течением времени темнеет из-за поверхностной сульфуризации, образования тонкой пленки Ag-Hg-сульфида (?), обнаруженного на зернах Hg-серебра в аншлифах (Атанасов, 1971; Kieft et al., 1987).

Спайность у Hg-серебра отсутствует; оно ковкое, по крайней мере, до содержания Hg 31,35 мас.% (Атанасов, 1971), но нами замечено, что в интервале концентраций Hg 45—47 мас.% достаточно легко крошится; становится тверже и полируется лучше с увеличением количества примеси ртути; одновременно должна возрастать плотность, которая в бинарной системе Ag-Hg не может превышать для  $\alpha$ -фазы, предельно насыщенной ртутью, теоретического значения  $\approx 12,85 \text{ г/см}^3$ . Поэтому все сведения о больших, чем эта величина, плотностях минерала выглядят сомнительными, так как могут относиться к иным ртутно-серебряным гомогенным фазам или многофазовым сплавам.

В отраженном свете Hg-серебро при малых содержаниях ртути практически неотличимо от обычного серебра. Единичные определения показывают (Атанасов, 1971), что увеличение концентрации ртути снижает коэффициент отражения минерала. Он не двуотражает, изотропен, но в агрегатах, сложенных изоструктурными индивидами переменного состава с разницей примеси ртути между ними в 5—10 мас.% и выше, возникает ложный эффект двуотражения и анизотропии за счет вариаций коэффициентов отражения и, возможно, рельефа разных по твердости компонентов. Ртутистое серебро растворяется в  $\text{HNO}_3$ , смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , горячей  $\text{HCl}$  (1:1). При нагревании в пробирке выделяется ртуть, оседающая на стенках в виде "ртутного зеркала" или отдельных мелких шариков; на угле сплавляется в шарик почти чистого серебра после испарения ртути.

Применение для целей минералогии микронзондовой аппаратуры, повысившей локальность исследований, способствовало определению состава чрезвычайно мелких обособлений минералов, особенностей внутреннего строения зерен, считавшихся однородными, но на самом деле многофазовых, а также позволило объяснить аномалии состава и рентгеновских данных вещества, ранее изученного "валовым" методом. В связи с этим в части, касающейся химического состава ртутистого серебра, нами отдано предпочтение результатам микрорентгеноспектральных исследований, практически исключающих разного рода непреднамеренные ошибки.

Химический состав ртутистого серебра (табл. I)\* значительно колеблется по отношению Ag:Hg и для некоторых гипогенных обра-

\* В таблицу включены только полные анализы минерала.

Таблица I  
Химический состав ртутистого серебра (мас.%)

№ П/П	Ag	Hg	Примеси	Сумма	М-ние, источник сведений
I	2	3	4	5	6
I	95,07	3,2I		98,28 (3)*	Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация), ртутное; гипогенное. Данные автора
	94,16-95,83	2,3I-4,27		98,14-98,43	
2	53,8	46,4		100,2 (2)*	
	53,4-54,3	46,4-46,4		99,8-100,7	
3	51,66	47,63		99,29 (4)*	Идермег-Баян-Хан-ула (МНР), флюорит-полиметалльное; гипергенное. Данные автора
	51,13-52,14	47,12-48,37		99,26-99,96	
4	46,50	51,86		98,36	
	46,50	51,86		98,36	
5	68,58	31,13		99,71 (2)*	Идермег-Баян-Хан-ула (МНР), флюорит-полиметалльное; гипергенное. Данные автора
	68,17-69,00	30,78-31,49		99,66-99,78	
6	68,16	31,71		99,87 (8)*	
	67,36-69,37	29,96-33,30		98,91-100,45	
7	66,95	32,73		99,68 (3)*	
	66,41-67,87	31,20-33,91		99,07-100,47	
8	67,27	33,41		100,67 (1)	
9	64,85	34,79		99,64 (3)*	
	64,42-65,11	33,71-35,91		98,88-100,33	
10	64,16	35,20		99,36 (6)*	
	63,10-64,90	34,17-36,44		98,69-100,20	

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6
II	64,40	35,25		99,65 (6) <sup>ж</sup>	
	<u>62,95-65,74</u>	<u>34,63-35,99</u>		<u>98,44-100,46</u>	
I2	64,12	36,31		100,43 (4) <sup>ж</sup>	
	<u>62,53-64,80</u>	<u>35,42-37,35</u>		<u>99,78-101,29</u>	
I3	63,62	36,25		99,87 (13) <sup>жж</sup>	
	<u>61,85-67,54</u>	<u>31,66-38,18</u>		<u>98,62-100,50</u>	
I4	61,91	37,24		99,15 (2) <sup>ж</sup>	
	<u>61,66-62,17</u>	<u>37,04-37,44</u>		<u>98,70-99,61</u>	
I5	60,93	39,14		100,07 (1)	
I6	58,67	40,87		99,54 (4) <sup>жж</sup>	
	<u>57,78-59,42</u>	<u>39,07-42,15</u>		<u>98,49-100,47</u>	
I7	57,89	41,59		99,48 (3) <sup>ж</sup>	
	<u>56,07-59,56</u>	<u>39,70-42,82</u>		<u>98,31-100,85</u>	
I8	55,53	44,57		100,10 (1)	
I9	53,13	46,66		99,79 (9) <sup>жж</sup>	
	<u>51,69-54,97</u>	<u>44,57-49,03</u>		<u>99,06-100,72</u>	
20	53,27	46,70		99,97 (7) <sup>жж</sup>	
	<u>50,53-55,05</u>	<u>44,46-49,27</u>		<u>98,76-101,49</u>	
2I	51,32	48,54		99,86 (5) <sup>ж</sup>	
	<u>50,82-51,85</u>	<u>47,78-49,34</u>		<u>98,88-100,81</u>	

Идермэг-Баян-Хая-ула  
(МНР), флюорит-полиме-  
тальное; гипергенное.  
Данные автора

I	2	3	4	5	6
22	<u>59,29</u> 48,80-69,33	<u>39,53</u> 30,42-49,96		<u>98,82 (32)</u> <sup>жж</sup> 98,01-100,19	
23	93,4	6,9	0,3zn	100,6 (58)	Участок Альфа, Российская Федерация; гипогенное (Некрасов и др., 1987)
24	87,5	12,3		99,8 (6)	
25	81,9	18,3		100,2 (3)	
26	72,0	28,2		100,2 (4)	
27	90,40	10,48		100,88	Седмочисленици, Болгария (Atanasov, 1969, 1971)
28	83,15	17,42		100,57	
29	70,13	29,60		99,73	
30	67,90	31,35		99,25	
31	50,15	49,26		99,41	Участок Семёнов бугор, Украина, химанализы (Самойлов, 1906; Дворников, 1964)
32	64,31	33,2	0,22Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,76 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,45 нерастворимый остаток	100,84	
33	<u>48,96</u> 48,5-49,4	<u>50,71</u> 50,4-51,8		<u>99,67 (7)</u> 99,0-100,3	Сала, Швеция (Kieft et al., 1987). Компьютерная обработка анализов выполнена нами
34	76,4	21,3	2,2 sb	99,9	
35	<u>84,4</u> 82,7-86,0	<u>14,77</u> 12,5-17,0	<u>1,4</u> sb 0,2-2,5	<u>100,57 (4)</u> 99,9-101,0	

Окончание табл. I

I	2	3	4	5	6
36	94,89	4,3I	0,03ni; 0,04zn; 0,36sb; 0,06te;	99,93	Сектор Echo Bay, Канада (Changkakoti, Morton, 1986). Результаты анали- зов приводятся выборочно
37	94,75	4,30	0,03au; 0,2Ivi; 0,04zn; 0,25sb; 0,09te; 0,03pb; 0,23vi	99,69	
38	96,03	2,69	0,03ni; 0,06zn; 0,58sb; 0,12te; 0,14vi	99,65	
39	97,32	1,46	0,90sb	99,68	
40	99,10	0,38		99,48	

Примечание. В таблицу включены анализы ртутистого серебра, в том числе с преобладанием примеси Hg над Zb. Над чертой – средние значения, под чертой – интервал колебания содержания элемента и сумм. В скобках количество зерен с близкими содержаниями Hg: \* – количество анализов для одного зерна; \*\* – количество анализов для каждой фазы в зерне с изоструктурными фазами.

зований он в какой-то мере зависит от геохимической специализации месторождения. На объектах ртутного профиля состав минерала ограничивается непостоянными концентрациями двух основных элементов, в то время как на золотых и полиметалльных объектах, серебро может быть дополнительно "загрязнено" Au, Sb, обуславливающими его принадлежность к той или иной трех- (и более) компонентной системе, представители которых здесь не рассматриваются. Другие посторонние элементы в ртутистом серебре присутствуют на грани десятых-сотых процента и ниже; чаще всего они обнаруживаются спектральным анализом. Наибольшая известная сейчас концентрация Hg в минерале достигает на месторождении: Идермег-Баян-Хан-ула (МНР)  $\approx 50$  мас. % (см. табл. I, № 19-22), Мошелландсберг (Германия) 50 мас. % (Seeliger, Mücke, 1972), Сала (Швеция) 50,4-51,8 мас. % (Kiefert et al., 1987) (см. табл. I, № 33) и в гипогенном серебре месторождения Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация) 51,86 мас. % (см. табл. I, № 4). Согласно имевшимся в нашем распоряжении материалам, ртутистое серебро лишено примеси Cu, во всяком случае от количества 0,1 мас. % и выше.

Следует отметить, что в некоторых публикациях (Митряева и др., 1980) приводятся сведения о составе зональных зерен ртутистого серебра - "бордозита" - с 28,2-28,6 мас. % Hg в центральной части и 33-35 мас. % Hg на периферии, двуотражающих и анизотропных. Однако их рентгенограмма по рисунку идентична рентгенограмме чистого серебра, но отличается пониженными (!?) значениями "d". И это при концентрации Hg 28-35 мас. %. Такое несоответствие наряду с аномальными оптическими свойствами минерала наводит на мысль о некорректности исследований и не позволяет использовать полученные данные для его характеристики. В других работах (Некрасов и др., 1987) типичное ртутистое серебро с 12-28 мас. % Hg почему-то названо мошелландсбергитом, хотя в мошелландсбергите гораздо больше ртути (68-74 мас. %) и он является самостоятельным минеральным видом.

По сравнению с другими фазами системы Ag-Hg рентгенограммы ртутистого серебра с малым, средним и высоким содержаниями примеси ртути (табл. 2) имеют одинаковый рисунок с рентгенограммой чистого серебра, содержат минимальное количество рефлексов и отличаются относительным постоянством схемы распределения интенсивностей между ними. В рентгенограммах некоторых зерен наблюда-

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета рентгенограмм серебра и ртутистого серебра

1			2		3		4		5		6	
a = 4,085 Å			a = 4,088 Å		a = 4,11 Å		a = 4,145 Å		a = 4,140 Å		a = 4,179 Å	
I	d, Å	hkl	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
10	2,34	111	10	2,36	10	2,39	10	2,41	10	2,395	10	2,411
4	2,03	002	7	2,04	8	2,07	6	2,09	4	2,071	4	2,093
6	1,439	022	8	1,448	6	1,455	5	1,471	4-5	1,464	4	1,476
8	1,228	113	9	1,233	7	1,240	6	1,251	6ш	1,248	4	1,260
4	1,177	222	4	1,182	2	1,186	3	1,197	2ш	1,195	2	1,206
2	1,020	004	4	1,022	0,5	1,027	1	1,039	0,5шд	1,034	0,5шд	1,043
7	0,936	133	7	0,938	3	0,942	4	0,953	4ш	0,9496	2шд	0,9576
6	0,913	024	7	0,914	3	0,919	4	0,928	3шд	0,9255	2шд	0,9349
8	0,834	224	8	0,835	3	0,839	3	0,846	+			
8	0,786	115 333	8	0,788	3	0,791	3	0,801				

Примечание. Режим съемки для всех препаратов: фильтрованное (Ni) медное излучение,  $D_{\text{кам.}} = 57,3$  мм. Состав образцов: 1 - чистое серебро (Веггу, Томпсон, 1962); 2 - серебро с примесью ртути  $\approx 1$  % (Атанасов, 1971); 3 - примесь Hg  $\approx 20$  % (Веггу, Томпсон, 1962); 4 - примесь Hg  $3I^{\pm}I$  % (Атанасов, 1971); 5 - примесь Hg в среднем 39,53 % (из 32 определений), количество определений с содержанием Hg 30-35 % = 50 %, см. табл. I, № 22; 6 - примесь Hg - 46,4 % (см. табл. I, № 2). Линия: ш - широкая; шд - широкая диффузная; + - присутствует.

ется расширение линий или одновременно с этим перераспределение интенсивностей у части рефлексов. Первое указывает на принадлежность исследованного препарата к сплаву изоструктурных фаз ртутистого серебра переменного состава, а второе - на гетерогенность вещества: в подобных рентгенограммах почти всегда удается различить отражения плоскостей чуждых серебру кристаллических решеток. Микронзондовыми исследованиями устанавливается, что полностью однородные образования ртутистого серебра практически не встречаются, поэтому рентгенограммы любых его зерен отвечают среднему составу, взятого на рентген объема минерала.

Ртутистое серебро может быть гипогенным и гипергенным. Минерал гипогенного происхождения, как и все его спутники по парагенетической ассоциации, отлагается, как правило, в результате одного и того же процесса рудообразования. В разных месторождениях его сопровождают свои группировки жильных и рудных минералов, включающие кварц, барит, сидерит, цеолит, пренит, кальцит, гидрослюда, киноварь, халькопирит, блеклые руды, аргентит, дискразит, алларгентум, гудмундит, галенит, сфалерит, мошелландсбергит, шахнерит и др. Гипогенное происхождение ртутистого серебра в неизменных рудах месторождения Сала (Швеция) доказано наблюдавшимися взаимоотношениями его с дискразитом, содержащим до 23 мас.% Hg, ртутистым алларгентумом (6,3 мас.% Hg) и др., на верхних горизонтах не исключается присутствие гипергенного минерала (Kieft et al., 1987; Zakrzewski, Burke, 1987). Гипогенным предполагается генезис ртутистого серебра в месторождении Кобальт (Канада) (Newhouse, 1933). На месторождении Терлит-Хая (Тува, Российская Федерация) первичное ртутистое серебро тесно ассоциирует с киноварью двух генераций, халькопиритом, пирротинном, мошелландсбергитом, серицитом и кристаллизуется после отложения метакolloидной ("почковидной") киновари первой генерации, но до кристаллически-зернистой киновари второй генерации, значительно опережая её.

В зоне окисления рудных месторождений ртутистое серебро появляется в результате разложения ртути- и серебросодержащих сульфоселей (швацит, блеклые руды с Ag и Hg, прустит-пираргирит), киновари, серебросодержащего галенита, Hg-сфалерита - основных минералов комплексных руд, обогащенных Ag и Hg, и обычно встре-

чается вместе с самородной ртутью, церусситом, ярозитом, кераргиритом, эмболитом, халькозином, джарлеитом, ковеллином, борнитом, теноритом, купритом, малахитом, азуритом, гидроокислами Fe и иногда с другими гипергенными амальгамами серебра: мошелландсбергитом, шахнеритом (м-ние Идермег-Баян-Хаян-ула, МНР).

Уверенная диагностика ртутистого серебра осуществляется по совокупности результатов оптических, рентгеновских исследований и сведениям о составе. Однозначно не идентифицируются мелкие зерна, пригодные лишь для оптических наблюдений и изучения состава, тем более если определено количество только одного из главных компонентов (Ag или Hg).

## ТИП: ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ)

К Л А С С: АМАЛЬГАМИДЫ

ГРУППА: АМАЛЬГАМИДЫ СЕРЕБРА

В группе амальгамидов серебра сейчас известны всего 5 минеральных видов: шахнерит, парашахнерит, луанхеит, мошелландсбергит и эйгенит. За немногим исключением амальгамиды серебра достаточно редки, чаще незначительных размеров или обнаруживаются только при микроскопическом изучении аншлифов руд, шлихов. Встречаются они преимущественно в сростаниях друг с другом или с ртутистым серебром, поэтому даже в настоящее время в ряде случаев затруднено их всестороннее исследование и часто новая информация о встреченном минерале ограничивается лишь данными о некоторых физических свойствах и составе, определенном локальными методами. Этого, естественно, оказывается недостаточно для надежной его диагностики, поскольку, как говорилось выше, среди природных веществ системы Ag-Hg имеются примеры сходства состава и свойств у разных видов.

Представители амальгамидов серебра могут быть разделены по своим кристаллохимическим особенностям на две подгруппы: 1) шахнерита (синтетическая  $\beta$ -фаза) и 2) мошелландсбергита (синтетическая  $\gamma$ -фаза).

## ПОДГРУППА ШАХНЕРИТА

Для установленной в системе Ag-Hg синтетической  $\beta$ -фазы (Goldschmidt, 1928; Murphy, 1931; Stenbeck, 1933; King, Masalski, 1961) долго не удавалось найти природный аналог. Лишь в 1972 г. Э.Зеелигер и А.Мюкке (Seeliger, Mücke, 1972) обнаружили в рудах Ландсберга (Мошелландсберга, Германия) сразу две близкие по рентгенограммам и составу "амальгамы серебра": одну с типичной для  $\beta$ -фазы гексагональной плотноупакованной ячейкой и формулой  $Ag_{1,1}Hg_{0,9}$ , утвержденную КНМ ММА как минерал шахнерит, а другую - с ромбической (псевдогексагональной) ячейкой, формулой  $Ag_{1,2}Hg_{0,8}$ , названную парашахнеритом. Совсем недавно появились сообщения (Zakrzewski, Burke, 1987; Kieft et al., 1987) о находках шахнерита и парашахнерита совместно с обогащенной ртутью  $\alpha$ -фазой в руднике Сала (Швеция). Кроме того, вероятный шахнерит был найден в рудах флюоритового с полисульфидной минерализацией месторождения Идермег-Баян-Хая-ула (МНР) (Кузнецов и др., 1978). Предполагается также, что шахнерит и парашахнерит имеются в рудах одного из стратиформных барит-цинк-свинцовых объектов Казахстана (Митряева и др., 1980). О присутствии парашахнерита среди полиметаллической минерализации месторождения Кремиковци (Болгария) стало известно после публикации В.Атанасова (1981). Амальгамид с составом парашахнерита установлен нами в рудах ртутного месторождения Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация) как гипогенный минерал. Таким образом, на сегодняшний день в мире насчитывается 5 пунктов, в рудах которых имеются или предполагаются шахнерит и парашахнерит, причем в 4-х из них - оба минерала.

Отсюда следует, что шахнерит и парашахнерит редки, но, возможно, встречались и ранее, задолго до официального признания их как новых минеральных видов. Во всяком случае минерал, близкий по составу к парашахнериту, из месторождений Росилья (Чили) и Сала (Швеция) анализировался ещё И.Домейко в 1862 г. и Т.Нордстрёмом в 1881 г., хотя минерал из Сала по содержанию компонентов (Ag 46,30 и Hg 51,12 мас. %) не выходит за рамки состава ртутистого серебра (Doelter, Leitmeier, 1926).

В подгруппу включен также луанхеит, гексагональной сингонии, с формулой  $Ag_3Hg$ , не имеющий аналога среди синтетических веществ системы Ag-Hg, обнаруженный в КНР.

Шахнерит (schachnerite)  $\beta$ - $\text{Ag}_{1,1}\text{Hg}_{0,9}$ , назван в честь профессора-минералога Дорис Шахнер (Seeliger, Mücke, 1972). Минерал найден в штуфе с "амальгамой" из заброшенной шахты "Надежда на Бога" в старом ртутном руднике Ландсберг около Обермошеля (Пфальц, Германия) совместно с мошелландсбергитом и парашахнеритом.

Данных о макроскопических свойствах минерала нет, так как обычно он встречался в виде микрозерен и зернистых агрегатов неправильной формы; реже наблюдались зерна с гексагональными очертаниями (Seeliger, Mücke, 1972; Kiefert et al., 1987). У Хейдтке (Heidtkke, 1984) написан о находке двух сросшихся удлинённых гексагональных кристаллов шахнерита, но никаких сведений о них не привел. Являются ли они шахнеритом на самом деле - не ясно, поскольку у другого амальгида серебра - мошелландсбергита - из того же месторождения Ландсберг описаны призматические кристаллы (гексагональные в поперечном сечении), габитус которых обусловлен развитием граней ромбододекаэдра в направлении оси 3-го порядка (Goldschmidt, 1913, т. I, табл. 10, № 14).

Структурный тип кристаллической решетки шахнерита - A3, пространственная группа  $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ , ячейка гексагональная плотноупакованная, параметры  $a = 2,978 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,842 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1,6259$ ;  $v = 37,19 \text{ \AA}^3$ ;  $z = 1^*$ . Рентгеновская плотность минерала с реальным составом 42,75 мас.% Ag и 57,25 мас.% Hg ( $\text{Ag}_{1,16}\text{Hg}_{0,84}$ ) при указанных константах 13,11 г/см<sup>3</sup> \*. Экспериментально установлено изменение параметров ячейки у синтетической  $\beta$ -фазы: с увеличением в ней количества Hg растёт "a", в то время как "c" и c/a незначительно снижаются (King, Massalski, 1961).

Рентгенограмма минерала (табл. 3) известна только из работы (Seeliger, Mücke, 1972), и значения многих рефлексов в ней отличаются от величин межплоскостных расстояний рентгенограммы искусственного аналога, полученного этими авторами, а также ранее исследованного Г.Престоном (Murphy, 1931), что может быть связано с уменьшением количества Hg в минерале по сравнению с синтетическим веществом.

\* В оригинале (Seeliger, Mücke, 1972) указаны  $z = 2$  и рентгеновская плотность 13,52 г/см<sup>3</sup>, в то время как в картотеке JCPDS (№ 27-618)  $z = 1$ , а  $D_x$  осталась прежней 13,52 г/см<sup>3</sup>, хотя эта величина не рассчитывается при любых значениях  $z$ . Для  $\beta$ -фазы с большим содержанием Hg (59,86 мас.%) и параметрами  $a = 2,9896 \text{ \AA}$  и  $c = 4,8413 \text{ \AA}$  рентгеновская плотность равна 13,21 г/см<sup>3</sup> (King, Massalski, 1961).

Согласно данным Е.Зеелигера и А.Мюкке (Seeliger, Mücke, 1972), шахнерит в аншлифах похож по оптическим свойствам на алларгентум, высокоотражающий ( $R_m = 72\%$ , воздух, оранжевый свет), на свету устойчив, двуотражение не отмечалось, слабо анизотропен. Автором настоящей работы наблюдались ясно анизотропные зерна минерала с составом шахнерита в гипергенно преобразованных полисульфидных рудах месторождения Идермег-Баян-Хая-ула (МНР). Возможно, сила эффекта анизотропии вызвана оптической ориентировкой сечения препарата. Двойники у шахнерита не установлены. Твердость его такая же или ниже, чем у мошелландсбергита.

Результаты изучения состава минерала даны в публикациях (Seeliger, Mücke, 1972; Zakrzewski, Burke, 1987; Kieft et al., 1987) в обобщенном виде либо графически в целочисленном процентном выражении содержания Ag или Hg, либо в виде формулы, записываемой по интерпретированным данным рентгеновских исследований. В частности, для шахнерита из Ландсберга показана формула  $Ag_{1,16}Hg_{0,84}$  (Ag 42,61, Hg 57,39 мас.%) при интерполированном количестве Ag = 42,75 мас.% и именно для этого соединения определены постоянные ячейки, отмеченные выше. По материалам (Zakrzewski, Burke, 1987) в минерале месторождения Сала количество Hg ограничено 59–61 мас.% и его формула близка к  $Ag_{1,12}Hg_{0,88}$ . Для этого же месторождения подтверждается (Kieft et al., 1987) присутствие шахнерита с 59–61 мас.% Hg, но, как и у предыдущих авторов, полных составов не приводится; нет и рентгенограммы минерала, хотя рентгеновские исследования были сделаны. Состав найденных нами на месторождении Идермег-Баян-Хая-ула ясно анизотропных зерен амальгида серебра, изученных микрорентгеноспектральным методом (аналитик Г.В.Бердичевский), незначительно варьирует: 60,0–61,8 мас.% Hg и 37,0–38,9 мас.% Ag, сумма 98,8–98,9 мас.%. По средним данным формула минерала записывается в виде  $Ag_{1,07}Hg_{0,93}$  и она почти соответствует идеализированной формуле шахнерита.

По генезису шахнерит очевидно может быть гипергенным и гипогенным. Как гипергенный минерал он рассматривается в работе Е.Зеелигера и А.Мюкке (Seeliger, Mücke, 1972) в парагенетической ассоциации с мошелландсбергитом, парашахнеритом, ртутистым серебром в окисленных (лемонитизированных) рудах, содержащих также анкерит, аргентит, киноварь, метацианабарит, каломель и

Таблица 3

Результаты рентгенометрических исследований шахнерита, парашахнерита, алларгентума и дискразита

Шахнерит						Алларгентум		Парашахнерит						Дискразит			
1		2		3		hk1l	4		5		6		7		hkl	8	
a=2,978Å c=4,842Å		a=3,00Å c=4,84Å		a=2,986Å c=4,838Å			a=2,945Å c=4,780Å		a=2,96Å b=5,13Å c=4,83Å		a=2,955Å b=5,116Å c=4,817Å		Ag <sub>3</sub> Hg <sub>2</sub>			a=3,008Å b=5,214Å c=4,828Å Ag <sub>3</sub> Sb	
Ag <sub>1,16</sub> Hg <sub>0,84</sub>		Ag <sub>1,07</sub> Hg <sub>0,93</sub>		Ag <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub>			Ag <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub>		Ag <sub>1,235</sub> Hg <sub>0,765</sub>		Ag <sub>1,26</sub> Hg <sub>0,74</sub>						
I	d <sub>изм.</sub>	d <sub>внч.</sub>	I	d <sub>изм.</sub>	d <sub>изм.</sub>	I	d <sub>изм.</sub>	d <sub>изм.</sub>	I	d <sub>изм.</sub>	I	d <sub>изм.</sub>	I	d <sub>изм.</sub>	I	d <sub>изм.</sub>	
															011	I	3,542
3	2,581	2,579	3	2,587	не изм.	1010	70	2,545	3	2,564	3	2,557	4	2,564	101+	25	2,6049
5	2,420	2,421	5	2,419	не изм.	0002	70	2,396	6	2,404	5	2,406	6	2,404	020	27	2,4138
10	2,273	2,276	10	2,288	не изм.	1011	100	2,245	10	2,267	10	2,262	10	2,265	111+	100	2,2929
2	1,766	1,765	4	1,773	1,747	1012	40	1,744	3	1,756	3	1,752	3	1,758	121+	12	1,7711
4	1,489	1,489	3	1,504	1,489	1120	40	1,469	4	1,481	4	1,478	5	1,484	103+	12	1,5044
3	1,370	1,368	5	1,372	1,365	1013	60	1,352	5	1,361	5	1,359	4	1,366	131+	12	1,3694
					1,295	2020	10	1,273							202+	2	1,3030
5	1,268	1,268	4	1,277	1,269	1122	50	1,252	6	1,263	5	1,263	5	1,265	123+	11	1,2770
2	1,245	1,246	2	1,257	1,248	2021	40	1,228	1	1,237	1	1,241	1	1,245	212+	8	1,2579
1	1,211	1,211	1	1,214	1,210	0004	30	1,195	2	1,208	1	1,205	2	1,208	040	2	1,2069
					1,142	2022	20	1,122	1	1,132					222+	2	1,1465
					1,095	1014	40	1,082	1	1,088			1	1,085	141+	2	1,0953
					1,010	2023	40	0,995	1	1,002	2	0,999	1	1,005	232+	3	1,0127
					0,9789	2130	20	0,962							301+	1	0,9850
5	0,9538	0,9555	5	0,9614	0,9600	2131	50	0,943	2	0,9485	3	0,9505	2	0,9485	311+	5	0,9652
4	0,9373	0,9392	4	0,9405	0,9418	1124	60	0,928	3	0,9354	5	0,9323	3	0,9360	143+	4	0,9415
															321+	1	0,9120
3	0,9062	0,9066	4	0,9065	0,9075	1015			3	0,9016	6	0,9005	2	0,9019	151+	3	0,9055
					0,8848	2024			1	0,8782	2	0,8783	1	0,8790	242+	1	0,8850

6	0,8595	0,8595	6	0,8672	0,8639	3030	2	0,8543	I	0,8551	2	0,8541	303+	I	0,8685
3	0,8339	0,8343	4	0,8384	0,8374	2133	4	0,8310	4	0,8294	4	0,8315	331+	4	0,8402
3	0,8092	0,8100	2	0,8150	-	3032	3	0,8054	4	0,8070	2	0,8058	060	2	0,8172
			I	0,8064	-	0006								I	0,8046

Примечание. Данные колонок I, 2, 5, 6 взяты из работы (Seeliger, Mücke, 1972): I и 5 - пригодные шахнерит и парашахнерит, 2 и 6 - их искусственные аналоги (Cu/K<sub>2</sub>-излучение, Л<sub>кам</sub>); параметры ячейки для синтетического аналога шахнерита с 38,34 мес. % Ag рассчитаны Н.А.Пальчик по материалам авторов. Колонка 3 - искусственная  $\beta$ -фаза с 40 мас. % Ag (Mugru, 1931), величины межплоскостных расстояний, показанные авторами в sin  $\theta$ , пересчитаны в Å, в том числе по уравнению Брэгга-Вульфа;  $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ , где  $\lambda = 1,54178 \text{ Å}$  ( $d = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ ) только для  $\alpha$  и  $\alpha'$  рефлексов. В работе (Seeliger, Mücke, 1972) в этой же колонке приведены другие значения  $d$ , а для 6-го рефлекса ошибочно даны  $hkl = 11\bar{2}3$ . Колонка 7 - парашахнерит из Кремиковци (Болгария) (Атанасов, 1981; Л<sub>кам</sub> = 57,3 мм;  $\lambda_{\text{обр}} = 0,3 \text{ мм}$ ; излучение не указано). Колонка 4 - аллартентум по (Jostes, 1976, № 25-054). Колонка 8 - дискразит по (Jostes, 1980, № 30-097); + - возможны дополнительные индексы.

блеклые руды. Предполагается образование шахнерита за счет демеркуризации более богатого ртутью мошелландсбергита (ландсбергита) в зоне окисления поверхностными водами. Основанием для такого вывода послужило наличие каем шахнерита по периферии зерен мошелландсбергита. В месторождении Сала, где шахнерит был обнаружен в ассоциации гипогенных минералов, представленных карбонатом, сфалеритом, халькопиритом, пиритом, пирротином, гудмундитом, кубанитом, галенитом и др. (Zakrzewski, Burke, 1987), также предполагается его возникновение в результате демеркуризации мошелландсбергита, образованного ранее из какой-то обогащенной ртутью фазы при термальном воздействии. Контактующие друг с другом шахнерит, парашахнерит и богатая ртутью  $\alpha$ -фаза в агрегатах несут следы "усыхания", что свидетельствует о дальнейшей потере ими ртути. Однако сообщение У.Хейдтке (Heidtkе, 1964), при условии принадлежности найденных им идиоморфных кристаллов амальгида серебра к шахнериту, может указывать на непосредственную кристаллизацию шахнерита, по-видимому, из богатой серебром жидкой амальгамы. Шахнерит месторождения Идермег-Баян-Хан-ула всегда вкраплен в церуссит, заполняющий пустоты между кристаллами первичного кварца в окисленных массивных рудах, состоящих из пирита, марказита, халькопирита,

блеклой руды, Hg-сфалерита, галенита, киновари, дигенита, халькозина, ковеллина, гётита и др. Иногда шахнерит здесь сростается с мошелландсбергитом и сопровождается самородной ртутью.

Гипогенное происхождение шахнерита предполагается для измененных руд месторождения Сала (Kiefert et al., 1987), включающих железистый сфалерит, пирротин, галенит, магнетит, пирит, халькопирит, кубанит, гудмундит, кобальтин, арсенопирит, паракостибит, брейтгауптит, ульманнит, молибденит, буланжерит, диафорит, пираргирит, фрейбергит, гессит и др. Шахнерит ассоциирует с Ag-Pb-Sb сульфосолями и другой группой минералов, среди которых установлены ртутьсодержащие алларгентум и дискразит, ртутистое серебро, в том числе с примесью Sb. Сопутствующий этим минералам сфалерит содержит до 1 мас.% Hg и включения обогащенного ртутью дискразита и "амальгамы". Прорастания гудмундита и брейтгауптита с "Ag-амальгамой", по мнению авторов, указывают на температуру кристаллизации не более 280 °C, которая служит верхним пределом стабильности гудмундита. В этих рудах не найдено доказательств демеркуризации какой-либо обогащенной ртутью фазы из числа амальгамидов серебра, "ответственной за образование шахнерита и парашахнерита". Определение шахнерита однозначно только по совокупности данных о составе, рентгеновской характеристике и оптическим свойствам.

Парашахнерит (paraschachnerite)  $Ag_{1,2}Hg_{0,8}$ . Минерал открыт одновременно с шахнеритом в тех же рудных шtuфах месторождения Ландсберг (Мошелландсберг) (Seeliger, Mücke, 1972), а позднее и в других местах. Все находки показали преимущественную его кристаллизацию в виде зернистых агрегатов и отдельных зерен, в основном небольших размеров. Так же как и для шахнерита основные макроскопические свойства парашахнерита не известны. Его искусственный аналог хрупкий. Полагают, что твердость парашахнерита выше, чем у шахнерита и мошелландсбергита, хотя действительные её значения для этих минералов микрометодом не проверялись (Seeliger, Mücke, 1972). В анишлифах, на срезах сложно сдвойникованных зерен и редко гексагональных очертаний, установлено двуотражение минерала от коричневатого-розового-белого в разрезе вдоль "с" ( $R_c = 70,9\%$ , воздух, оранжевый свет) до кремово-белого в сечениях параллельных "а" и "b" ( $R_{a,b} = 73,7\%$ ). Полный спектр отражения отсутствует. Считается, что эффект анизотропии минерала более отчетлив, чем у шахнерита.

Те же авторы (Seeliger, Mücke, 1972) указывают, что парашхнерит месторождения Ландсберг ромбический, псевдогексагональный с параметрами ячейки  $a = 2,96$ ;  $b = 5,13$ ;  $c = 4,83$  Å;  $v = 73,34$  Å<sup>3</sup>,  $z = 2$ . Пространственная группа  $D_{2h}^{17} - C_{2v}$  или  $C_{2v}^{12}$   $C_{mc}^{21}$  и  $C_{2v}^{16} - C_{2c}$ ; расчетная плотность  $12,98$  г/см<sup>3</sup>. Монокристалльных исследований не проводилось, и рентгенограмма минерала получена на порошковом препарате (см. табл.3). Она очень похожа на рентгенограммы шахнерита и позднее обнаруженного в месторождении Кремиковци парашхнерита (Атанасов, 1981), а также синтезированного авторами аналога с периодами ячейки  $a = 2,955$ ;  $b = 5,116$ ;  $c = 4,817$  Å.

Состав минерала месторождения Ландсберг определен интерполированием рентгеновских данных по графику и выражается формулой  $Ag_{1,235}Hg_{0,765}$  (46,2 мас.% Ag). Состав парашхнерита из других месторождений (Болгария, Швеция, Российская Федерация), изученный прямым методом с помощью микрозонда, варьирует в пределах 42,0–43,0 мас.% Ag и 52,8–57,0 мас.% Hg (Атанасов, 1981; Zakrzewski, Burke, 1987; Kieft et al., 1987). У парашхнерита из руд ртутного месторождения Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация) количества компонентов меняются в общем от 43,80 до 47,64 мас.% Ag и 52,92 – 56,58 мас.% Hg, причем в одном из монофазовых зерен, не обнаруживающем никакого двойникования и не очень сильно анизотропном, их содержание колеблется незначительно: 43,80–45,43 мас.% Ag и 54,70–56,58 мас.% Hg. Состав анализировавшихся двух зерен следующий (мас.%):

Обр.	Номер анализа						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
ТХ-6	Hg 55,68	55,49	56,58	55,32	55,32	54,70	55,51
	Ag 43,80	44,26	44,29	44,47	44,54	45,43	44,46
	Σ 99,48	99,75	100,87	99,79	99,86	100,13	99,97
ТХ-9	Hg 53,99	54,01	52,92				53,64
	Ag 45,28	46,20	47,64				46,37
	Σ 99,27	100,21	100,56				100,01

Примечание. Аналитик Л.Н.Поспелова.

По средним цифрам анализов в зерне ТХ-6 рассчитывается формула минерала, почти точно соответствующая  $Ag_{1,2}Hg_{0,8}(Ag_{1,197}Hg_{0,803})$ .

Парашахнерит очевидно образуется в гипергенной и гипогенной обстановках минералоотложения. Как гипергенное соединение он описан в оригинальной работе Е.Зеелигера, А.Мюкке (Seeliger, Mücke, 1972), позднее В.Атанасовым (1981) и для верхних горизонтов месторождения Сала (Zakrzewski, Burke, 1987).

На месторождении Ландсберг в группу тесно ассоциирующих с гипергенным парашахнеритом минералов входят мошелландсбергит, шахнерит, ртутистое серебро, аргентит (акантит?), гидроокислы железа и метациннабарит как реликтовый (?) минерал первичных руд. Парашахнерит развивается в виде каем по мошелландсбергиту и вокруг реликтов метациннабарита в мошелландсбергите, но, в свою очередь, замещается обогащенным ртутью серебром состава  $Ag_{1,3}Hg_{0,7}$ . В зоне окисления месторождения Сала парашахнерит встречается во взаимных сростаниях с ртутистым серебром и шахнеритом. Эти минералы соседствуют со сфалеритом, халькопиритом, пиритом, пирротинном и др. По мнению авторов (Zakrzewski, Burke, 1987), наличие рядом с парашахнеритом "амальгамы" состава  $Ag_{1,3}Hg_{0,7}$ , отмечавшейся еще в 1881 г. Т.Нордстрёмом, иллюстрирует его переход в  $\alpha$ -фазу. Для обоих месторождений предполагается образование парашахнерита в результате демеркуризации мошелландсбергита, но превращение шахнерита в парашахнерит не наблюдалось ни на одном из них.

На месторождении Кремиковци парашахнерит был найден в богатых медью окисленных рудах. Характерной особенностью этих руд является зональное строение, подчеркиваемое сменой центральной купритовой зоны, сложенной купритом, делафосситом, гётитом, самородной медью, небольшими количествами вторичных сульфидов меди и реликтами халькопирита, вначале промежуточной теноритовой зоной, а затем внешней малахитовой. Парашахнерит обычно приурочен к области между купритовой и теноритовой зонами, а также к самой теноритовой зоне, в которой присутствует много делафоссита и гидроокислов железа. Единичные зерна и агрегаты минерала встречаются и в купритовой зоне, где контактируют с купритом, делафосситом и гётитом. Как указывает В.Атанасов (1981), парашахнерит почти всегда сопровождается обогащенным Hg ртутистым се-

ребром, с которым часто срастается. Взаимоотношения минералов предполагают почти одновременное их образование. Тонкие жилки парашахнерита и ртутистого серебра, иногда с самородной медью, секут агрегаты куприта, делафоссита и гётита.

О вероятном присутствии гипогенного парашахнерита в неизмененных полиминеральных рудах месторождения Сала, в составе которых обильны сульфиды Fe, Zn, Pb, Cu, сульфосоли Ag-Pb-Sb и минералы систем Ag-Sb, Ag-Hg, Ag-Sb-Hg, сообщил К.Кифт с соавторами (Kieft, et al., 1987). Обнаруженные в аншлифах два зерна амальгида серебра тесно срастались с ртутистым серебром и содержали около 55 мас.% ртути. Они отличались от Hg-серебра слабой анизотропией, что не типично для парашахнерита, как указывалось, заметно анизотропного. Из-за малых размеров зерен не удалось выполнить их рентгеновское исследование и минерал не был точно диагностирован, но по составу он ближе всего к парашахнериту.

Гипогенный амальгамид с составом парашахнерита найден автором в киноварных рудах месторождения Терлиг-Хая, сложенных главным образом метаколлоидными почковидными образованиями киновари первой генерации. Кристаллизовался он по периферии некоторых "почек" и в секущих их тонких трещинках. Встречаются мелкие зерна размером не более 200 мкм, состоящие из одного парашахнерита (образец ТХ-6), либо являющиеся сростками парашахнерита и ртутистого серебра состава  $Ag_{0,67}Hg_{0,33}$ . Иногда в этих рудах неподалеку от парашахнерита расположены зерна мошелландсбергита и агрегаты почти чистого серебра или серебра с примесью ртути не более 4,0 мас.%. Парашахнерит кое-где оконтуриваются тонкими прерывистыми каймами халькопирита. Взаимоотношения с киноварью первой и второй генераций (киноварь второй генерации цементирует подвергшиеся катаклазу и разъеданию "почки" киновари-I) свидетельствуют в пользу гипогенного происхождения парашахнерита. Найденный амальгамид имеет слабый желтоватый оттенок, очень плохо двутражает и весьма умеренно анизотропен. Это позволяет сопоставить его с минералом месторождения Сала тем более, что по составу оба амальгида практически идентичны. К сожалению, из-за ограниченного количества материала и микроскопических размеров зерен минерал месторождения Терлиг-Хая рентгеновски не охарактеризован.

В заключение отметим, что парашахнерит в условиях гипогенного рудообразования может кристаллизоваться одновременно с шахнеритом, ртутистым серебром, мошелландсбергитом, но пространственно разобщенных друг от друга даже в пределах площади исследуемого аяшлифа, т.е. в этой обстановке он не является продуктом демеркуризации мошелландсбергита или шахнерита. Взаимоотношения с ртутистым серебром также не дают основания для вывода о переходе парашахнерита в  $\alpha$ -фазу. Думается, что такие превращения могут происходить лишь в зоне окисления при "расконсервации" первичных ртутьсодержащих серебряных фаз, либо при последующем термальном метаморфизме руд с такими фазами.

По имеющимся материалам (Seeliger, Mücke, 1972) предполагается, что для зоны окисления фазовая граница между шахнеритом и парашахнеритом находится в интервале от 42,75 мас.% Ag (еще  $\beta$ -фаза) до 46,20 мас.% Ag (уже ромбическая параформа), а линия раздела фаз парашахнерит - ртутистое серебро проходит в поле между 47,85 мас.% Ag (еще парашахнерит) и 49,97 мас.% Ag (уже  $\alpha$ -фаза). Поскольку известна гипогенная природная  $\alpha$ -фаза с содержанием Hg 51,8 мас.%, то нижняя граница области, занятой парашахнеритом, может быть перенесена для условий гипогенного минералообразования на интервал 47,85 мас.% Ag (парашахнерит, синтетическая фаза) - 48,2 мас.% Ag (ртутистое серебро), хотя ни в одном из известных случаев не было зафиксировано парашахнерита с содержанием ртути менее 52,8 мас.% (47,2 мас.% Ag).

Несмотря на изложенное, есть все-таки некоторая доля неуверенности в существовании парашахнерита как самостоятельного минерального вида. Она базируется на следующих моментах:

1. Для минерала не было сделано (так же как и для синтетической фазы) монокристалльных рентгеновских исследований.

2. Рентгенограммы парашахнерита не имеют никаких серьезных отличий от рентгенограмм шахнерита и характеризуются закономерным снижением величин межплоскостных расстояний, типичным для изоструктурных фаз переменного состава. Кроме того, они более близки к рентгенограмме алларгентума, чем к рентгенограмме дискразита и вполне удовлетворительно индицируются в гексагональной сингонии (см. табл.3).

3. Оптические свойства шахнерита и парашахнерита практически одинаковы: в природе известны фазы с составом шахнерита, но

со свойствами парашхнерита и, наоборот, индивиды с составом парашхнерита и оптикой шахнерита, поэтому не исключено, что микроскопические исследования проводились на срезах разной ориентировки одного и того же вещества, состав которых локально не проверялся.

4. До исследований Е. Зеелигера и А. Мюкке в системе Ag-Hg не было найдено пара- $\beta$ -фазы в сплавах с содержанием Ag более, чем 47,5 мас. % (52,5 мас. % Hg) (Murphy, 1931; Day, Mathewson, 1938) и в веществах с концентрацией Ag выше 44,65 мас. % (55,35 мас. % Hg) (King, Massalski, 1961); когда при этих количествах Ag были зафиксированы уже двухфазовые ( $\alpha+\beta$ ) сплавы. Судя по материалам работы (Seeliger, Mücke, 1972), фаза ( $\beta'$ ) с составом парашхнерита определенно должна была присутствовать в таких сплавах, но расчет констант решеток каждого из компонентов дал величины, приемлемые только для  $\alpha$  - и  $\beta$  -фаз. У фазы  $\beta'$  в данном случае константа "а" была бы заметно ниже.

Из всего сказанного можно сделать предположение, что область гомогенного существования гексагональной  $\beta$ -фазы будет шире, чем считалось ранее, если парашхнерит в действительности является аналогом шахнерита, но с пониженным содержанием ртути. Тогда поле, занятое шахнеритом на диаграмме состояния системы Ag-Hg, ограничится концентрациями Ag 47,2-38,2 мас. % и здесь будут кристаллизоваться сплавы на основе  $\beta$ -фазы (политип Ag 2H) с составом:  $Ag_{1-x}Hg_x$ , где  $x \approx 0,375-0,465$  ( $Z=2$ ). В структурном отношении шахнерит аналог алларгентума  $Ag_{1-x}Sb_x$  ( $\epsilon$ - или  $\beta$ -фаза в системе Ag-Sb) и, по-видимому, между ними могут существовать в природе смешанные кристаллы, так как известны находки алларгентума с изоморфной (?) примесью ртути до 6,3 мас. % (Halls et al., 1967; Petruk et al., 1970, 1971; Некрасова и др., 1977; Kieft et al., 1987; Knizek et al., 1990).

Луанхейт (luanheite) -  $Ag_3Hg$  известен только в золотоносной россыпи р. Луанхе, провинция Хэбэй (КНР) (Diankin et al., 1984), где он ассоциирует с самородным золотом, свинцом, цинком, ртутистым серебром, силикатами. Найден в виде неправильных сферических агрегатов размером 0,1-0,6 мм в диаметре, покрытых тонкой черной пленкой. Сферы имеют зернисто-таблитчатое строение и ме-

Т а б л и ц а 4

Результаты расчета рентгенограммы луанхеита\*

$d_{\text{изм.}}$	$d_{\text{выч.}}$	I	hkl	$d_{\text{изм.}}$	$d_{\text{выч.}}$	I	hkl
2,864	2,8639	2	200	1,289	1,2779	3	322
2,830	2,8327	7	112	1,234	1,2377	1	208
2,770	2,7711	2	201	1,204	1,2120	9	307
2,448	2,4537	5	113	1,134	1,1394	7	501
2,000	2,0139	6	212	1,105	1,1023	6	330
1,741	1,7426	5	205	1,095	1,0968	5	331
1,495	1,5068	10	223	1,030	1,0287	1	510
1,450	1,4568	1	313	1,025	1,0242	4	511
1,440	1,4408	3	305	1,010	1,0111	6	512
1,300	1,3047	3	321	0,981	0,983	4	10.1.1

\* Таблица заимствована из работы (Dianxin et al., 1984):  $D_{\text{кам.}} = 57,3$  мм,  $D_{\text{обр.}} = 0,5$  мм; излучение  $\text{FeK}_{\alpha} = 1,93728$  Å.

таллический блеск. Минерал ковкий, твердость по Моосу  $\approx 2,5$ ; твердость микровдавливания (VHN) 44–75 кг/мм<sup>2</sup>, измеренная плотность 12,5 г/см<sup>3</sup>.

В отраженном свете луанхеит светло-белый со слабым двуотражением: в направлении, параллельном удлинению табличек в агрегатах, розовый и молочно-белый в перпендикулярном положении. У трех зерен измерены величины отражения для двух длин волн в воздухе:  $R_{\text{макс.}} = 69,5\text{--}70,5\%$  (546 нм); 73,2–74,0 % (589 нм);  $R_{\text{мин.}} = 64,2\text{--}64,8\%$  (546 нм) 64,9–66,1 % (589 нм). Очень слабо анизотропен.

Параметры его гексагональной ячейки:  $a = 6,61$  Å;  $c = 10,98$  Å;  $c/a = 1,66$ ;  $v = 415,45$  Å<sup>3</sup>;  $z = 6$ . Расчетная плотность для идеальной формулы при указанных параметрах равна 12,57 г/см<sup>3</sup>. Рентгенограмма минерала (табл.4) индивидуальна.

Луанхеит по составу прямая противоположность шахнерита и аналог ртутистого серебра с относительно высоким содержанием Hg. В системе Ag-Hg такое вещество до сих пор не было установлено, хотя В.Рейндерс (Reinders, 1906) предположил возможность образования  $\text{Ag}_3\text{Hg}$  при получении "амальгам" из растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HgNO}_3$ .

Состав 5 зерен минерала определен на микрозонде и в среднем соответствует: Hg 37,9 (35,55–39,72); Ag 62,4(59,47–63,84); Fe 0,00 (0,00–0,02); Co 0,05 (0,02–0,07); Ni 0,00 (0,00–0,01); Cu 0,01 (0,00–0,02); Te 0,10 (0,06–0,15); сумма 100,46 мас.% (99,01–100,26). Эмпирическая формула варьирует от  $Ag_{3,08}Hg_{0,92}$  до  $Ag_{2,96}Hg_{1,04}$ , идеально  $Ag_3Hg$ .

Луанхейт надежно отличается от других амальгамидов серебра и ртутистого серебра рентгенограммой.

### ПОДГРУППА МОШЕЛЛАНДСБЕРГИТА

В эту подгруппу включены амальгамиды серебра кубической сингонии со структурным типом кристаллической решетки  $\gamma_{I-3}$ -латуни D8<sub>I-3</sub>: мошелландсбергит и эйгенит с противоположными концентрациями Ag и Hg.

Мошелландсбергит (moschellandsbergite)  $\gamma_{1-Ag_{1-x}Hg_{1+x}}$  ( $x = 0,06-0,20$ ) ( $AgHg$ ?,  $Ag_5Hg_6$ ,  $Ag_4Hg_5$ ,  $Ag_3Hg_4$ ,  $Ag_2Hg_3$ ,  $Ag_5Hg_8$ ?) получил своё название по месту находки – месторождению Мошелландсберг (Ландсберг) около Обермошеля (Пфальц, Германия) (Verma, Harcourt, 1938), однако "амальгама серебра" – "аргенталь" – такого состава ранее отмечалась не только в рудах этого месторождения, но и в Сала (Швеция), Шаланш (Франция) (Lacroix, 1899; Sjögren, 1900; Hintze, 1904; Doelter, Leitmeier, 1926; Nottes, 1983) и, кроме того, она перед присвоением названия была уже предварительно охарактеризована Ф.Хейде (Heide, 1937). В 1943 г. Д.Хадсон (Hudson, 1943) назвал природную твердую "амальгаму серебра" с составом, близким к  $Ag_3Hg_4$  ландсбергитом. В настоящей работе за минералом сохранено первоначальное название, под которым он упоминается в последних справочниках по минералогии (Флейшер, 1990; Nickel, Nichols, 1991).

Помимо Германии, Франции и Швеции сообщалось о минерале из месторождений Чили (Чаньярсилло), Испании (Сьерра де Альмагрера – Альмерия; Альмаден – Сьюдад Реал) (Asselborn, 1986). Не так давно он был обнаружен нами вначале в полисульфидных рудах флюоритового месторождения Идермег-Баян-Хан-ула (МНР) (Кузнецов и др., 1978; Васильев, 1981), а затем в киноварных рудах месторождения Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация).

Первое описание внешнего облика кристаллов мошелландсберги-

та из шахты "Каролина" Ландсберга, фигурировавших как "природная амальгама серебра и ртути", было сделано Роме де Дилем (Rome de L'Isle, 1783), а первый химический анализ, по-видимому, выполнил Р.Хейер в 1790 г., который определил в нем 73,3 % Hg и 25,0 % Ag (Doelter, Leitmeier, 1926).

В рудах мошелландсбергит встречается в крупных (100–500 г.) зернистых агрегатах и небольших мономинеральных кавернозных "самородках", хорошо образованных кристаллах величиной от нескольких до 30 мм и отдельных зернах микроскопического размера (Goldschmidt, 1913; Bergman, Harcourt, 1938; Nottes 1983; Heidtke, 1984; Asselborn, 1986). Основными поставщиками музейных экземпляров кристаллов мошелландсбергита были и остаются давно отработанные шахты Ландсберга ("Каролина" и "Надежда на Бога") и их отвалы, где наиболее распространены многогранные индивиды ромбододекаэдрического габитуса и значительно реже наблюдаются мелкие октаэдрические кристаллики, которые, согласно В.Гольдшмидту (Goldschmidt, 1913), являются ртутистым серебром – "аркверитом". Очень редки кристаллы кубического облика с дополнительными гранями октаэдра, ромбододекаэдра и др. и призматической формы. На месторождении Сала известны кристаллы кубического габитуса. Практически полный иллюстративный материал форм кристаллов мошелландсбергита приведен В.Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1913).

Цвет свежих образцов мошелландсбергита серебристо-белый, на окисленной поверхности свинцово-серый; минерал хрупкий, излом неровный и раковистый с металлическим блеском, спайность ясная по (011) и (001), иногда плохая; твердость по Моосу 3–3,5. Плотность, очевидно, является функцией состава и колеблется в пределах от 13,48–13,71 до 13,78 г/см<sup>3</sup> (Sjögren, 1900; Heide, 1937; Bergman, Harcourt, 1938); минерал хорошо проводит электричество, растворяется в HNO<sub>3</sub>, часто содержит свободную ртуть.

В отраженном свете мошелландсбергит белый со слабым кремовым оттенком, высокоотражающий, R почти линейно возрастает от 62,9 до 86,1 % в интервале 420–700 нм. Величины отражения\* для

---

\* Могут изменяться в зависимости от состава при сохранении тенденций увеличения с ростом длины волны.

основных длин волн 470,546,554,589,650 нм соответственно равны 67,9; 74,6; 75,3; 78,1; 82,7 % (в воздухе) (Picot, Johan, 1977); не двуотражает, изотропен. Полируется хорошо, но при избытке ртути полированная поверхность быстро покрывается черными точками - субмикроскопическими шариками ртути, диффундирующей изнутри, и с течением времени она тускнеет, становится шероховатой.

В некоторых работах отмечалось, что аналогом мошелландсбергита является  $\gamma$ -фаза системы Ag-Hg с идеальной формулой  $Ag_5Hg_8$ , которая, в свою очередь, структурно тождественна  $\gamma$ -латуни ( $Cu_5Zn_8$ ) (westgren, 1931; stenbeck, 1933; Ум-Розери, Рейнор, 1959; Хансен-Андерко, 1962 и др.). Однако при большом сходстве латуни обладают различиями, позволяющими выделить среди них сплавы трех структурных типов:  $DB_1$ - $Im\bar{3}m$ ,  $DB_2$ - $I43m$ ,  $DB_3$ - $P43m$  (Pearson, 1958; Шанк, 1973; Brandon et al., 1974; Пирсон, 1977). Кристаллическая решетка мошелландсбергита с составом  $Ag_2Hg_3$  относится к типу  $DB_1$ ; пространственная группа  $Im\bar{3}m$  (Vertman, Narcourt, 1938) соответствует, как считали эти авторы, облику его кристаллов. Мошелландсбергит с формулой  $Ag_5Hg_8$  (если таковой существует в природе) должен быть аналогом  $DB_2$ -латуни ( $Cu_5Zn_8$ ) с типом кристаллической решетки  $DB_2$  и другой пространственной группой -  $I43m$ . У.Пирсон (1977) причисляет  $\gamma$ -латуни к веществам с дефектными сверхструктурами на базе объемно-центрированной кубической решетки и рассматривает их "как тетраэдрически плотноупакованные структуры, каждый атом в которых является вершиной 20 искаженных тетраэдров" (с.234). Строение  $\gamma$ -латуней с позиции 26-атомного кластера было ранее описано А.Бредли и П.Джонсом (Bradley, Jones, 1933) и не так давно Х.Ниманом и С.Андерсоном (Nyman, Andersson, 1979), взявших за основу структурного мотива комбинацию (идеальных) тетраэдр-треугольник, образующих фигуру типа "четырёхлучевой звезды".

Кристаллическая ячейка мошелландсбергита объемно-центрированная, кубическая, с периодом "а" у искусственных аналогов от 10,00 до 10,051 Å. Для минерала с формулой  $Ag_2Hg_3$  приведен параметр "а" = 10,1 кÅ (10,12 Å) (Vertman, Narcourt, 1938), но это маловероятно, так как при данном размере ребра ячейки получить рассчитанную авторами рентгеновскую плотность в 13,49 г/см<sup>3</sup> (при Z = 10) невозможно. Видимо, в работе допущена опечатка и должно быть а = 10,00 кÅ (10,02 Å), тем более, что у свободно выросших

кристаллов минерала из этого же месторождения Ландсберг и с аналогичным составом  $Ag_2Hg_3$  Ф.Хейде (Heide, 1937) раньше установил  $a = 10,015 \text{ \AA}$  ( $10,035 \text{ \AA}$ ). Рентгеновская плотность мошелландсбергита с теоретической формулой  $Ag_5Hg_8$  указывается как 13,71 и 13,73 (Verma, Harcourt, 1938; Минералы, 1960), хотя в этом случае ячейка минерала должна иметь период " $a$ " =  $10,12 \text{ \AA}$ , чего не было зафиксировано ни в природных, ни в искусственных образцах, максимально насыщенных ртутью. Именно эту величину для мошелландсбергита приводит П.Рамдор (Ramdohr, 1975), но неясно из каких источников она взята. Возможно она соответствует данным Х.Бермана и Г.Харкорта (Verma, Harcourt, 1938), переведенным в ангстремы. В действительности расчетная плотность соединения  $Ag_5Hg_8$  при известном сегодня наивысшем размере  $a = 10,051 \text{ \AA}$  (Stenbeck, 1933) должна быть  $\approx 14,02 \text{ г/см}^3$  ( $Z = 4$ ).

В литературе фигурируют всего две расшифрованные рентгенограммы минерала из месторождения Ландсберг. Одна из них получена Г.Харкортom в 1942 г. и позже перепечатана в справочнике "Минералы" (1960), другая приводится у Л.Берри и Р.Томпсона (Berry, Thompson, 1962) и в JCPDS (# II-067), но в первом источнике дается величина  $a = 10,02 \text{ \AA}$ , а во втором  $a = 10,04 \text{ \AA}$ . Следовательно, для минерала с одной и той же формулой  $Ag_2Hg_3$  и рентгенограммой, в зависимости от используемых материалов, могут быть рассчитаны не совпадающие рентгеновские плотности (13,49 и  $13,41 \text{ г/см}^3$ ), что вносит дополнительную путаницу в представления о закономерности изменения его плотности.

Результаты расчета рентгенограмм новых препаратов мошелландсбергита из месторождений Идермег-Баян-Хан-ула (МНР) и Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация) даны в табл.5. В обоих случаях параметр " $a$ " его элементарной ячейки не превышает  $10,03 \text{ \AA}$ , а рентгеновские плотности, отвечающие реальным составам  $Ag_{0,92}Hg_{1,08}$  и  $Ag_{0,86}Hg_{1,14}$ , равны соответственно 13,53 и  $13,75 \text{ г/см}^3$ .

Мошелландсбергит сейчас является наиболее богатым ртутью амальгамидом серебра, но сведений о его составе мало. Есть несколько полных химических анализов минерала раннего периода изучения "амальгам серебра", часть которых считается сомнительными, и более поздние определения одного из входящих в него элементов наряду с упоминаниями о том, что отдельные природные фазы амаль-

Таблица 5

Результаты расчета рентгенограмм мошелландсбергита

1. Идермөг-Баян-Хая-ула			2. Төрлиг-Хая			hkl	3. JCPDS, N 11-067		
I	d <sub>изм.</sub> , Å	d <sub>выч.</sub> , Å	I	d <sub>изм.</sub> , Å	d <sub>выч.</sub> , Å		I	d <sub>изм.</sub> , Å	d <sub>выч.</sub> , Å*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+	+	4,093			4,095	2II	10	4,08	4,099
0,5	3,55	3,545			3,547	220	10	3,53	3,550
		3,023	< 0,25	3,04	3,024	3II			3,027
>2	2,89	2,894	2	2,89	2,896	222	30	2,88	2,898
3	2,68	2,680	3	2,68	2,681	32I	40	2,67	2,683
0,25 <sup>n</sup>	2,57								
0,5	2,417								
10	2,362	2,363	10	2,368	2,364	330,4II	100	2,36	2,366
2 <sup>n</sup>	2,276		2	2,276					
>2	2,241	2,242	2	2,241	2,243	420	30	2,24	2,245
>2	2,136	2,137	2	2,138	2,139	332	30	2,13	2,140
0,5	2,047	2,047	+	+	2,048	422	10	2,05	2,049
>3	1,966	1,966	3	1,969	1,967	43I,8I0	40	1,965 <sup>xx</sup>	1,969
>2	1,831	1,830	< 2	1,831	1,831	52I	20	1,828	1,833
0,25 <sup>n</sup>	1,762								
3	1,671	1,671	3	1,672	1,672	442,600	40	1,667	1,673
<1	1,627	1,626	0,25	1,626	1,627	532,6II	10	1,629	1,629
0,5	1,586	1,585	0,25	1,585	1,586	620	10	1,583	1,587
1	1,546	1,547	0,25	1,546	1,548	54I	20	1,547	1,549
		1,511			1,512	622	10	1,512	1,513

Окончание табл.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,25"	I,486								
2	I,478	I,478	2	I,479	I,479	63I	30	I,478	I,480
>2	I,447	I,447	<3	I,449	I,448	444	40	I,447	I,449
3	I,4I8	I,4I8	3	I,4I9	I,4I9	543,550,7I0	40	I,4I9	I,420
0,25д	I,39I	I,390	+	+	I,39I	640			I,392
6-7	I,364	I,364	6	I,365	I,365	552,633,72I	70	I,365	I,366
<2	I,340	I,340	I	I,34I	I,340	642	20	I,34I	I,342
<0,25	I,305	I,305	+	+	I,306	553,73I			I,307
3	I,273	I,273	<3	I,274	I,274	65I,732	50	I,275	I,275
<0,25"	I,267								
<0,25	I,245	I,244	+	+	I,244	652,740,8I0			I,245
4	I,234	I,234	4	I,235	I,235	554,74I,8II	60	I,236	I,236
		I,2I6			I,2I6	644,820	5	I,2I7	I,2I8
I	I, I98	I, I98	0,5	I, 200	I, I99	653	20	I, I99	I, 200
>I	I, I82	I, I82	I	I, I82	I, I82	660,822	20	I, I85	I, I83
<2	I, I66	I, I65	>I	I, I66	I, I66	743,750,83I	30	I, I68	I, I67
I	I, I5I	I, I50	0,5	I, I5I	I, I5I	662	20	I, I52	I, I52
<0,5	I, I36	I, I35			I, I36	752	5	I, I37	I, I37
0,25д	I, I23	I, I2I			I, I2I	840	5	I, I22	I, I23
<0,5	I, I08	I, I07			I, I08	833,9I0	IO	I, IIO	I, I09
<0,5	I, 095	I, 094			I, 094	842	5	I, 096	I, 095
. I	I, 082	I, 08I			I, 082	655,76I,92I	20	I, 083	I, 083

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,25	I,064	I,063			I,063	762,843,850,922			I,064
< 0,5	I,057	I,057			I,057	754,851,930	10	I,059	I,058
> 0,5	I,035	I,034			I,035	763,932	30	I,036	I,036
0,25	I,024	I,023			I,024	844			I,025
> I	I,014	I,013			I,013	853,770,941	30	I,014	I,014
< 0,5	I,007	I,008			I,006	755,771,933	20	I,002	I,009

Во всех рентгенограммах имеется ещё много линий, в основном, низкой интенсивности.

Примечание. Рентгенограммы колонок 1,2 получены в фильтрованном Си-излучении;  $D_{\text{кам.}} = 57,3$  мм;  $D_{\text{обр.}} = 0,2$  мм; параметры решетки соответственно:  $a = 10,026 \pm 0,003 \text{ \AA}$  (определен по 19 наиболее сильным линиям от 2,362 до 1,082; состав:  $Ag_{\text{ср.}} = 31,52$  мас.%,  $Hg_{\text{ср.}} = 68,40$  мас.%; см. табл.6, № 14),  $a = 10,031 \pm 0,003 \text{ \AA}$  (определен по 12 линиям после 2,368 интенсивностью от 6 до 1; состав:  $Ag_{\text{ср.}} = 29,25$  мас.%,  $Hg_{\text{ср.}} = 71,60$  мас.%; см. табл.6, № 12). Колонка 3 - минерал месторождения Мошелландсберг (JCPDS, № II-067),  $a = 10,04 \text{ \AA}$ . \* - рассчитаны нами; \*\* - эта линия в атласе (Веггу, Thompson, 1962) показана 1,961; д - диффузная линия; + - очень слабая линия (присутствует); " - возможно линии шахнерита.

гам серебра аналогичны мошелландсбергиту или  $\gamma$ -фазе. В табл.6 объединены результаты ранних химических и современных электронно-зондовых исследований минерала. Все анализы показывают, что составы изучавшихся образцов достаточно близки друг к другу и в том или ином количестве, будучи объединены в группы, лучше соответствуют не раз рассматривавшимся формулам  $Ag_4Hg_5$  ( $Ag$  30,08 и  $Hg$  69,92 мас.%),  $Ag_3Hg_4$  ( $Ag$  28,74 и  $Hg$  71,26 мас.%),  $Ag_2Hg_3$  ( $Ag$  26,39 и  $Hg$  73,61 мас.%). Больше всего их приходится на экспериментально установленную область существования  $\gamma$ -фазы на диаграмме состояния системы  $Ag-Hg$  (Murry, 1931), определяемому содержанием  $Ag$  в 30-29 мас.% ( $Ag_4Hg_5$ ). Судя по изменению концентраций  $Ag$  и  $Hg$  в результатах химических и микронзондовых анализов, в том числе для одного и того же зерна, известные реальные составы мошелландсбергита не выходят за рамки 31,5-26,5 мас.%  $Ag$  и 73,5-68,5 мас.%  $Hg$  и ни один из них не достигает упоминавшейся идеальной формулы  $Ag_5Hg_8$  ( $Ag$  25,16 и 74,84 мас.%  $Hg$ ), характеризующей вещество в области смеси  $\gamma$ -фазы и жидкой ртути (Murry, 1931; Хансен, Андерко, 1962 и др.). Даже в экспериментах была получена однородная  $\gamma$ -фаза с максимальным количеством ртути только 74 мас.% (Stenbeck, 1933), но по составу она ближе к  $Ag_2Hg_3$  и мошелландсбергиту из рудника Сала (табл.6, № 8; табл.7, № 12, 13). Согласно наблюдениям насыщение ртутью мошелландсбергита происходит уже при составе около  $Ag_2Hg_3$ , но минерал сохраняется в твердом состоянии и пригоден для всесторонних исследований после удаления избыточной капельной ртути центрифугированием (Velmal, Harscourt, 1938). В других случаях, несомненно при перенасыщении ртутью, кристаллы мошелландсбергита оказывались нестабильными и превращались в жидкую массу при различного рода сотрясениях, давлении (Zakrzewski, Burke, 1987).

Таким образом, если верхняя граница устойчивости минерала более или менее поддается определению, то нижняя проблематична, поскольку нельзя полностью отрицать наличия мошелландсбергита с количеством ртути немного ниже 68 мас.%, тем более, что в экспериментах  $\gamma$ -фаза неопределенного состава появляется в одном из сплавов системы  $Ag-Hg$  с общим содержанием ртути 62,5 мас.% (Murry, 1931).

Расположив возможные и перечисленные выше формулы в порядке, отражающем увеличение содержания ртути в мошелландсбергите,

Т а б л и ц а 6

Химический состав мошелландсбергита (мас.%)

№ п/п	Ag	Hg	Сумма	Измеренная плотность, г/см <sup>3</sup>
I	25,0	73,3	98,3	
2	27,13	[72,87]	100,00	13,78
3	28,44	[71,56]	100,00	
4	27,04	72,94	99,98	13,48
5	29,89	[70,11]	100,00	
6	27,50	[72,50]	100,00	
7	29,91	70,09	100,00	
8	26,48	73,44	99,92	13,71
9	29,73	70,04	99,77(2)	
	<u>29,50-29,97</u>	<u>69,90-70,18</u>	<u>99,68-99,87</u>	
10	29,44	70,48	99,92 (10)	
	<u>29,07-29,87</u>	<u>69,31-71,58</u>	<u>98,38-100,83</u>	
11	29,28	70,59	99,87 (10)	
	<u>28,84-29,78</u>	<u>69,93-71,84</u>	<u>99,14-101,29</u>	
12	29,25	71,60	100,85 (2)	
	<u>28,40-30,10</u>	<u>71,50-71,70</u>	<u>100,10-101,60</u>	
13	28,08	71,37	99,45 (8)	
	<u>27,28-30,23</u>	<u>69,57-73,09</u>	<u>98,72-100,53</u>	
14	31,52	68,40	99,92 (5)	
	<u>30,6-32,2</u>	<u>67,6-69,2</u>	<u>99,7-100,2</u>	

Примечание. I-5 - минерал из Мошелландсберга (Германия): I - (Doelter, Leitmeier, 1926), 2,3 - (Heide, 1937; для № 2  $a = 10,035 \text{ \AA}$ ), 4 - (Verma, Hargourt, 1938), 5 - (Seeliger, Muske, 1972); 6 - Шаланш (Франция) (Doelter, Leitmeier, 1926); 7,8 - Сала (Швеция) (Sjögren, 1900; 7 - после исключения 8,89 % примесей сульфидов и силикатов, Doelter, Leitmeier, 1926). 9-13 - минерал м-ния Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация); 14 - м-ние Идермег-Баян-Хан-ула (МНР). Над чертой - средние количества элемента, под чертой - интервал его содержания; в круглых скобках - число полных анализов в одном зерне. В квадратных скобках количество неопределявшегося элемента в виде разности от 100,0 %. Аналитики - Г.В.Бердичевский, Л.Н.Поспелова.

получим ряд:  $Ag_8Hg_9 \rightarrow Ag_4Hg_5 \rightarrow Ag_3Hg_4 \rightarrow Ag_2Hg_3$ , в соответствии с которым гомогенная природная  $\gamma_I$ -фаза будет занимать поле с границами почти от 68 до  $\approx 74$  мас. % Hg. Из-за колебания содержания композиционных элементов вряд ли целесообразно записывать формулу мошелландсбергита с любым из приведенных целочисленных значений коэффициентов. Вероятно её лучше изображать в виде  $\gamma_I - Ag_{1-x}Hg_{1+x}$  (где  $x = 0,06-0,20$ ), типичном для фазы переменного состава. При этом варианте формулы остается постоянным требуемое структурой наполнение элементарной ячейки в 52 атома и неизменное  $Z = 26$ . В таком случае плотность вещества практически линейно увеличивается с ростом в нем количества ртути (табл.7).

По генезису мошелландсбергит может быть гипергенным и гипогенным. Минерал из Мошелландсберга и Сала некоторые авторы склонны рассматривать как предшествующую богатую ртутью фазу, демеркуризация которой в зоне окисления приводит к образованию шахнерита, парашахнерита и обогащенного ртутью серебра (Seeliger, Mücke, 1972; Nottes, 1983; Heidtke, 1984; Zakrzewski, Burke, 1987). Фотографии кристаллов минерала месторождения Ландсберг (Мошелландсберг), изоборожденных характерными трещинами (Nottes, 1983; Heidtke, 1984; Asselborn, 1986), убедительно свидетельствуют об "усыхании" вещества, сокращении его первоначального объема в зоне окисления. Возможно, что на этом месторождении именно разной степенью демеркуризации объясняется непостоянство состава мошелландсбергита, прослеживающееся по анализам, выполненным в разное время. Однако есть мнение (Krupp, 1989) о гипогенном происхождении минерала. По-видимому, на этом месторождении мошелландсбергит имеет двойственный генезис.

На ртутном месторождении Терлит-Хая гипогенный мошелландсбергит отлагался после почковидных агрегатов метаколлоидной киновари первой генерации в виде ксеноморфных зерен и секущих её тонких жилок. В некоторых случаях минерал окружен узкими каймами халькопирита. Кое-где микроскопические зерна мошелландсбергита группируются около катаклазированных кристалликов пирита. Эпизодически он контактирует с самородной ртутью и таким же по генезису амальгамом серебра с составом шахнерита. Не исключено, что наличие геохимических ореолов серебра на этом месторождении объясняется достаточно широким распространением сереброртутных фаз в рудах, в том числе мошелландсбергита.

Т а б л и ц а 7

Характеристики природного и синтетического мошелландсбергита

№ п/п	Формула	Состав, мас. %	a, Å	z	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Месторождение и источник сведений
					вычисленная	измеренная	
I	$AsO_{0,947}HgI_{0,053}$ ( $As_9Hg_{10}$ )	As 32,61 Hg 67,39	10,02?	26 3*	13,45 14,74		
2	$AsO_{0,941}HgI_{0,058}$ ( $As_8Hg_9$ )	As 32,34 Hg 67,66	10,02?	26 3*	13,46 13,21		Возможные составы минерала
3	$AsO_{0,92}HgI_{0,08}$ $\approx (As_6Hg_7)$	As 31,52 Hg 68,40	10,026	26 4	13,53 13,52		Идермет-Баян-Хан-ула (МНР); данные автора
4	$AsO_{0,89}HgI_{0,11}$ ( $As_4Hg_5$ )	As 30,08 Hg 69,92	10,02	26 6*	13,67 14,02		Синтетическое вещество (Murry, 1931)
5	$AsO_{0,88}HgI_{0,12}$ ( $As_3,98Hg_5,02$ )	As 29,91 Hg 70,09	10,023?	26 6*	13,70 14,21		Сала, Швеция (Doelter, Leitmeier, 1926)
6	$AsO_{0,88}HgI_{0,12}$ ( $As_3,98Hg_5,02$ )	As 29,89 Hg [70,11]	10,023	26 6*	13,70 14,21		Мошелландсберг, Германия (Seeliger, Mücke, 1972)
7	$AsO_{0,85}HgI_{0,143}$ ( $As_3Hg_4$ )	As 28,74 Hg 71,26	10,02	26 7*	13,80 13,00		Синтетическое вещество (Reinders, 1906; Murry, 1931)
8	$AsO_{0,86}HgI_{0,14}$ ( $As_3,02Hg_3,98$ )	As 29,25 Hg 71,60	10,031	26 7*	13,75 12,94		Терлиг-Хая (Тува, Российская Федерация); данные автора
9	$AsO_{0,83}HgI_{0,17}$ ( $As_2,07Hg_2,93$ )	As 27,5 Hg [72,5]					Шаланш, Франция (Doelter, Leitmeier, 1926)
10	$AsO_{0,82}HgI_{0,18}$ ( $As_2,06Hg_2,96$ )	As 27,13 Hg [72,87]	10,035	26 10	13,89 13,35	13,78	Мошелландсберг, Германия (Heide, 1937)
11	$AsO_{0,82}HgI_{0,18}$ ( $As_2,04Hg_2,96$ )	As 27,04 Hg 72,94	10,04 10,02	26 10	13,87 13,43	13,48	Мошелландсберг, Германия (Bertram, Harcourt, 1938; Berry, Thompson, 1962; JCPDS, № II-067)
12	$AsO_{0,80}HgI_{0,20}$ $\approx (As_2Hg_3)$	As 26,48 Hg 73,44				13,71	Сала, Швеция (Sjögren, 1900)
13	$AsO_{0,79}HgI_{0,21}$ ( $As_1,98Hg_3,02$ )	As 26,0 Hg 74,0	10,044	26 10	13,97 13,43		Синтетическое вещество (Stenbeck, 1933)

Примечание. Во всех случаях величина  $z = 26$  обеспечивает постоянное наполнение ячейки минерала в 52 атома при любом изменении его состава в пределах возможной области гомогенности. Рентгеновские плотности рассчитаны нами по данным первоисточников, параметры ячейки, указанные в них в кÅ, пересчитаны в Å; измеренная плотность приведена по первоисточникам. В квадратных скобках - количество элемента, не определявшегося в минерале.

\* При других значениях  $z$  рассчитываются нереальные рентгеновские плотности.

Гипергенный мошелландсбергит, как редкий минерал, найден нами в сильно измененных поверхностными процессами полисульфидных рудах комплексного флюорит-полиметаллического со ртутной минерализацией месторождения Идермег-Баян-Хан-ула (МНР). Минерал приурочен к скоплениям церуссита, заполняющим свободное пространство друзовых полостей с кристаллическим кварцем на стенках, открывающим минералоотложение полисульфидной стадии. Судя по взаимоотношениям с церусситом, мошелландсбергит кристаллизовался позднее. Иногда он срастается с шахнеритом и в его зернах из совместных агрегатов встречаются отчетливо анизотропные участки. В таких зернах понижается общее содержание ртути, а в их рентгенограммах присутствуют рефлексы шахнерита (см. табл.5, № I; табл.6, № I4), что может быть обусловлено демеркуризацией мошелландсбергита и переходом его в шахнерит. В зоне окисления мошелландсбергит вероятно образуется в результате постепенного выноса (или улетучивания) ртути из более или менее обогащенной серебром жидкой амальгамы. В этой связи интересно замечание У.Хейдке (Heidke, 1984): "В музее естествознания в Бад-Дюркхайме хранится несколько старых штуфов, этикетка 19-го века которых гласит, что это штуфы с ртутью из Ландсберга. Современному наблюдателю сразу бросается в глаза, что ртути здесь нет, а вместо неё зернистые агрегаты серебряной амальгамы. Объяснение очевидного изменения простое. В момент описания свежего штуфа в нем действительно была ртуть с небольшим количеством растворенного серебра. При хранении на музейном складе на протяжении более 100 лет ртуть постепенно испарялась пока масса не приобрела современное твердое состояние. Сморщенная поверхность зернистых агрегатов объясняется уменьшением объема в процессе демеркуризации" (с.204). К сожалению, автор не указывает каким (или какими) минералом представлены эти зернистые агрегаты "амальгамы", что было бы весьма полезно для решения вопроса о ходе процесса демеркуризации.

В связи с появлением в системе Ag-Hg новых природных и искусственных фаз диагностика мошелландсбергита возможна только на основании рентгеновских данных и полных сведений о составе.

Эйгенит (eugenite)  $Ag_{11}Hg_2$  назван в честь профессора доктора Эйгена Ф.Штумпфля за его вклад в изучение платиноидов (Kucha, 1986). Эйгенит обнаружен в руднике Любин, одном из медных

месторождений Предсудетской моноклинали (Польша). В отношении его происхождения сведения неопределенны, так как он присутствует в составе двух парагенезисов: 1) Pb-Zn-Cu-Ag-Hg-минералов в сланцах со свинцовой минерализацией на контакте с меденосной зоной, где ассоциирует с ртутистым серебром ("конгсбергитом"), серебряными сульфидами  $Ag_2S$ ,  $AgCuS$  и сфалеритом с невысокой (до 2,0 мас.%) примесью ртути и 2) среди кальцит-гипс-гематитовой ассоциации, образуя зерна размером до 4 мм. К сожалению, макроскопически минерал не описан и неизвестными остались такие важные его свойства, как хрупкость, наличие спайности, отношение к реактивам и др.

По исследованиям автора, нашедшего этот минерал (Kucha, 1986), эйгенит в отраженном свете белый со слабым желтым оттенком, более сильным, чем у гематита; изотропный. Отражение в воздухе (в %): 80,1 (546 нм), 82,7 (589 нм), 85,6 (656 нм) (приблизительно на 3-5 % выше, чем у мошелландсбергита для тех же длин волн и близко к отражению ртутистого серебра примерно того же состава - В.В.). Твердость микровдавливания ( $v_{Hn}$ ,  $P = 15$  г,  $n = 10$ ) у двух зерен в среднем 91,5-92,0 кг/мм<sup>2</sup> и колеблется соответственно в пределах 106,0-85,8 и 100,3-88,8 кг/мм<sup>2</sup>. Измеренная плотность 10,75 г/см<sup>3</sup>.

Указывается, что минерал имеет структуру  $\gamma_2$ -латуни -  $D8_2$ , пространственную группу  $I43m$ , объемно-центрированную кубическую ячейку с 52 атомами и  $a = 10,02$  Å;  $z = 4$ . Расчетная плотность для идеальной формулы  $Ag_{11}Hg_2$  равна 10,48 г/см<sup>3</sup>.

Полученная рентгенограмма эйгенита похожа на рентгенограмму мошелландсбергита, но отличается от неё отсутствием нескольких сильных рефлексов и добавочными отражениями, пять из которых (410, 421, 700, 810, 933) предположительно относятся к примеси с примитивной кубической ячейкой неизвестного состава (табл.8). По нашим расчетам все линии рентгенограммы эйгенита удовлетворительно могут быть проиндексированы в кубической сингонии для объемно-центрированной ячейки (см. табл.8), но при этом измеренные значения рефлексов 332, 440, 444, 642, 653, 840 заметно выше или ниже расчетных. Некоторые недостающие в дебаеграмме рефлексы, аналогичные и для мошелландсбергита, проявляются на электронограмме эйгенита.

Состав 4-х зерен эйгенита, использованных Х.Кухой для рент-

Т а б л и ц а 8

Результаты расчета рентгенограммы эйгенита

I				2		3		
I	$d_{\text{ИЗМ.}}, \text{Å}$	$d_{\text{ВНЧ.}}, \text{Å}$	hkl		hkl (BCC)	$d_{\text{ВНЧ.}}, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$
			BCC	PC				
		4,09	2II		2II	4,09I	10	4,08
I	3,50	3,54	220		220	3,543	10	3,53
					3II	3,02I		
3	2,88	2,89	222		222	2,893	30	2,88
		2,68	32I		32I	2,678	40	2,67
2	2,43	2,43		4I0	322,4I0	2,430		
10	2,37	2,36	330,4II		330,4II	2,362	100	2,36
2	2,23	2,24	420		420	2,24I	30	2,24
4	2,19	2,19		42I	42I	2,187		
8	2,10	2,136	332		332	2,136	30	2,13
I	2,06	2,05	422		422	2,045	10	2,05
2	1,96	1,96	5I0,43I		43I,5I0	1,965	40	1,965
I	1,84	1,83	52I		52I	1,829	20	1,828
I?	1,783	1,770	440		440	1,77I		
I?	1,718	1,718	530,433		433,530	1,718		
		1,670	600,442		442,600	1,670	40	1,667
I	1,622	1,625	6II,532		532,6II	1,625	10	1,629
3	1,586	1,585	620		620	1,584	10	1,583
		1,546	54I		54I	1,546	20	1,547
		1,51I	622		622	1,51I	10	1,512
7	1,457	1,477	63I		63I	1,477	30	1,478
		1,466*	444		444	1,446	40	1,447
		1,43I		700	632,700	1,43I		
		1,417	7I0,543		543,550,7I0	1,417	40	1,419
4	1,353	1,364	72I,552		552,633,72I	1,364	70	1,365
		1,339	642		642	1,339	20	1,34I
3	1,272	1,273	65I,732		65I,732	1,273	50	1,275
7	1,240	1,243			652,740,8I0	1,243		
		1,233	8II,74I	8I0 <sup>PC</sup>	554,74I,8II	1,233	60	1,236
		1,215	644		644,820	1,215	5	1,217
6	1,193	1,198	653		653	1,198	20	1,199
		1,18I	660		660,822	1,18I	20	1,185
I?	1,167	1,165	750		743,750,83I	1,165	30	1,168
2	1,147	1,149	662		662	1,149	20	1,152
		1,135	752		752	1,135	5	1,137

Окончание табл.8

I	I				2		3	
	d <sub>изм.</sub> , Å	d <sub>внч.</sub> , Å	hkl		hkl (BCC)	d <sub>внч.</sub> , Å	I	d, Å
			BCC	PC				
3	I, I26	I, I20	840		840	I, I20	5	I, I22
		I, I07	833		833,910	I, I07	10	I, I10
4	I, 096	I, 093	842		842	I, 093	5	I, 096
		I, 080	761		655,761	I, 081	20	I, 083
		I, 056	851		754,851,930	I, 056	10	I, 059
5	I, 033	I, 033	932		763,932	I, 034	30	I, 036
		I, 012	941		770,853,941	I, 012	30	I, 014
2	I, 007	I, 007		933	755,771,933	I, 007 <del>xxx</del>		
		I, 002	860		860		20	I, 002
		0,983	862				20	0,985
		0,973	950				10	0,976
		0,964	10.22				10	0,968
8	0,950	0,955	765				3	0,958
8	0,925	0,923	961					

Примечание. I - данные из работы (Куча, 1986): Co/Fe - излучение,  $D_{\text{кам.}} = 114$  и  $180$  мм.

\* Вероятно в оригинале опечатка: должно быть I,446.

\*\* Должно относиться к предыдущей строке; BCC - объемно-центрированная кубическая ячейка, PC - примитивная кубическая ячейка. 2 - наши расчетные данные по измерениям X.Кухи; 3 - мошелландсбергит по JCPDS, № II-067 (данные приведены в сокращенном виде).

\*\*\* Такое же измеренное значение d известно у других образцов мошелландсбергита, расчетная величина которого I,009 - I,008 Å (см. табл.5).

геновской съемки, определен с помощью микрозонда (табл.9) и в среднем соответствует: Ag = 72,33 и Hg = 26 мас.%. По этим цифрам рассчитывается несколько вариантов формулы минерала, в том числе  $\text{Ag}_{0,838}\text{Hg}_{0,162}$  ( $\text{Ag}_{5,03}\text{Hg}_{0,97}$ ), и она ближе к  $\text{Ag}_5\text{Hg}$  (Ag = 72,89 и Hg = 27,11 мас.%), чем эмпирическая  $\text{Ag}_{10,89}\text{Hg}_{2,11}$  (расчет на 13 атомов) к выбранной автором идеальной  $\text{Ag}_{11}\text{Hg}_2$  (Ag = 76,0 и Hg = 24,0 мас.%).

Т а б л и ц а 9

Состав сплавов Ag-Hg из рудника Любин (Польша)  
по данным микронзондовых исследований (Kucha, 1986)

Номер образца	Вес. %				Атомное соотношение
	SK $\alpha$	AgL $\alpha$	HgL $\alpha$	$\Sigma$	
68/AI	0,06	76,00	24,60	100,66	Ag <sub>11,00</sub> Hg <sub>1,92</sub>
(73/AI)	0,10	69,00	28,20	97,30	Ag <sub>11,00</sub> Hg <sub>2,39</sub>
(73/A2)	0,10	76,20	22,80	99,10	Ag <sub>11,00</sub> Hg <sub>1,78</sub>
(73/AI2)	0,15	74,00	25,50	99,70	Ag <sub>11,00</sub> Hg <sub>2,10</sub>
(73/BI)	0,10	70,10	27,50	97,70	Ag <sub>11,00</sub> Hg <sub>2,32</sub>
73/B3	0,15	70,00	27,40	97,60	Ag <sub>11,00</sub> Hg <sub>2,32</sub>

Примечание. В скобках - номера образцов, участвовавших в рентгеновских исследованиях и определении плотности минерала эйгенита.

Несмотря на то, что эйгенит утвержден КИМ ММА в качестве нового минерального вида, есть обстоятельства,сторажающие читателя при знакомстве с материалами оригинальной работы:

I. В сообщении, где впервые отмечались "амальгамы серебра типа мошелландсбергита" из Польши (Kucha, Marcinkowski, 1976), приводятся две их формулы: Ag<sub>7</sub>Hg<sub>2</sub> (Ag = 65,30 и Hg = 34,70 мас.%) и Ag<sub>10</sub>Hg<sub>2</sub> (2Ag<sub>5</sub>Hg). В дальнейшем первая даже не упоминается, а вторая, видимо, была преобразована в формулу эйгенита - Ag<sub>11</sub>Hg<sub>2</sub>. В этой связи кажется странным, что зерно с составом, почти точно совпадающим с этой формулой (см. табл.9, № 68/AI), не использовано ни в каких других видах исследований, а его принадлежность, равно как и зерна 73/B3, к тому или иному минеральному виду не оговаривается, несмотря на то, что в образцах с эйгенитом встречается и ртутистое серебро с разным количеством примеси ртути и для него может быть рассчитана адекватная формула. На диаграмме состояния системы Ag-Hg эйгенит вторгается в область, занятую  $\alpha$ -фазой, где по данным экспериментальных работ не зафиксировано какой-либо другой фазы, и если бы не ука-

знание автора работы (Kucha, 1986) об использовании одних и тех же зерен для разных видов исследований, то можно было бы подумать, что рентгенограмма эйгенита ошибочно получена от препарата другого вещества.

2. Нет сведений о внутренней структуре и характере гомогенности зерен, что при условии их неоднородности и применении метода сканирования во время микрорентгеноспектрального изучения состава ведет к усреднению данных, а при съемке "в точке" — к случайному результату.

3. Сделано всего по одному анализу для каждого из достаточно крупных (до 4 мм) зерен, что не позволяет проследить в них по отдельности дисперсию содержаний элементов.

4. Близкие величины твердости микровдавливания и отражения эйгенита с теми же показателями ртутистого серебра примерно того же состава.

5. Гетерогенность зерен эйгенита, которую отмечает и сам автор находки минерала.

В этой связи стоит заметить, что в рентгенограммах серебра и некоторых природных и синтетических фазах систем Ag-Hg, Ag-Sb-Hg (ртутистое серебро, сурьмянисто-ртутистое серебро, мошелландсбергит, фаза Нирмалы-Говды) совпадают либо очень близки значения и интенсивности главных и части второстепенных рефлексов, поэтому на рентгенограмме, полученной фотометодом от смеси таких веществ, возможно наложение и, в ряде случаев, расширение отмеченных рефлексов с перераспределением их интенсивностей в зависимости от количества той или иной фазы в исследуемом препарате. С этой точки зрения имеющиеся в рентгенограмме эйгенита отражения (332), (444), (653) интенсивностью 6-8, теоретические величины  $d$  которых рассчитываются с большой ошибкой для объемно-центрированной кубической ячейки, могут быть вместе с сильными рефлексами (330), (810), (765), (961) удовлетворительно проиндексированы для гранецентрированной кубической ячейки ртутистого (либо сурьмянисто-ртутистого) серебра: (III), (200), (220), (311), (222), (331), (420) с параметром  $a \cong 4,12-4,14 \text{ \AA}$ , характеризующим минерал с  $\approx 20-30 \text{ мас.}\% \text{ Hg}$  (Day, Mathewson, 1938; Hund, Müller, 1951; Petruk et al., 1971). В этом случае вряд ли правомерно представление о наличии в рентгеновских пробах фазы с примитивной кубической решеткой, тем более, что реф-

лекс (700) чисто теоретический, а рефлекс (933) соответствует мошелландсбергиту и расчетная величина  $d$  для него равна 1,009 Å.

6. Минерал не упоминается ни в одном из последних справочных изданий по минералогии (Флейшер, 1990; Nickel, Nichols, 1991).

В свете изложенного напрашивается вывод, что необходимо дальнейшее изучение минерала, названного зйгенимом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение описания минералов системы Ag-Hg хотелось бы отметить, что в ходе их изучения нами было обнаружено изменение состава одних и тех же образцов с течением времени, и это явление несомненно связано с их демеркуризацией. При этом более или менее устойчивыми оказываются зерна ртутистого серебра с малым содержанием (2-6 мас.%) ртути, а у обогащенных ртутью фаз существенно снижается её концентрация. Повторное определение состава заново отполированных препаратов, проведенное через 10-12 лет, а иногда и через 3-4 года после первых исследований, выявило в них уменьшение количества ртути по сравнению с полученными ранее данными на 3-5 и даже на 15-18 мас.%. Последние цифры относятся к минералам, которые прежде были диагностированы как мошелландсбергит и шахнерит, а перед новым микронзондированием оба выглядели под микроскопом изотропными. Это подтверждает предположение о направленном переходе в обычных условиях высокортутистых амальгамидов серебра (мошелландсбергита и шахнерита) в обогащенное ртутью серебро, которое постепенно также освобождается от неё. Из-за комплексного действия различных факторов этот процесс должен протекать энергичнее в зоне окисления рудных месторождений, где есть предпосылки для образования жидкой или полужидкой амальгамы серебра или где входят в соприкосновение с внешней средой "расконсервированные" первичные ртутно-серебряные минералы. Предположительная схема перехода одного вещества в другое, вероятно, будет следующей: амальгама серебра → мошелландсбергит максимально насыщенный ртутью ( $Ag_5Hg_3?$ ) + ртуть → мошелландсбергит ( $Ag_2Hg_3$  →  $Ag_3Hg_4$  →  $Ag_4Hg_5$ ) → шахнерит → парашахнерит → ртутистое серебро состава  $Ag_{0,65}Hg_{0,35}$  ( $Ag_{13}Hg_7$ ) → ртутистое серебро с малой примесью ртути → серебро.

Гипогенные мошелландсбергит, шахнерит и ртутистое серебро подвергаются изменению в зоне окисления лишь после их "разгерметизации", причем демеркуризация в этом случае очевидно может проходить по полной или редуцированной схеме в зависимости от первоначального состава минерала, определяющего его положение в предполагаемом ряду превращений.

Вообще, вопрос о демеркуризации амальгам и амальгамидов серебра и золота не нов (Faraday, 1821; Barfoed, 1888). Еще И. Домейко (Domeyko, 1879), описывая "бордозит", посчитал его продуктом разложения амальгамы. В 1972 г. Е. Зеелигер и А. Мюкке (Seeliger, Mücke, 1972) показали, что гипергенные шахнерит и парашахнерит месторождения Мошелландсберг (Ландсберг) могли быть образованы в результате демеркуризации мошелландсбергита под действием нисходящих вод в верхней части зоны окисления; авторы не исключали дальнейшей трансформации этих фаз в ртутистое серебро. М. Закржевски и Е. Бурке (Zakrzewski, Burke, 1987) пришли к такому же выводу для аналогичных гипергенных минералов месторождения Сала и предположили, что исходной фазой была либо обогащенная ртутью "амальгама", либо мошелландсбергит. Однако С. Кифт с соавторами (Kieft et al., 1987) не нашли подтверждения демеркуризации богатых ртутью гипогенных амальгамидов серебра в неизмененных рудах того же месторождения Сала. Немного раньше последних двух работ У. Хейдтке (Heidtke, 1984), сообщая о характерном рельефе кристаллов мошелландсбергита, свидетельствующем об испарении из него ртути, привел пример изменения жидкой ртути до твердого вещества (см. выше) и описал случай совместного присутствия в пустотах полужидкой серебряной амальгамы и октаэдрических агрегатов амальгамидов серебра.

Из сказанного следует вывод, что, по крайней мере, большинство представителей природной системы Ag-Hg вообще неустойчиво и в условиях, способствующих их демеркуризации, склонно к превращению в какой-либо из минеральных видов с более низким содержанием ртути.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- БЕРРИ Л., МЕЙСОН Б., ДИТРИХ Р. Минералогия. - М.: Мир, 1987. - 592 с.
- БЕТЕХТИН А.Г. Минералогия. - М.: Гостеоиздат, 1950. - 956 с.
- ВАСИЛЬЕВ В.И. Новые минералы руд ртутных и ртутьсодержащих месторождений и их парагенезисы // Эндогенные рудные формации и процессы рудообразования. - Новосибирск, 1981. - С.119-126.
- ВЕРНАДСКИЙ В.И. Избр. соч. Т.2. - М., 1955. - С.242-251.
- ГОДОВИКОВ А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975. - 519 с.
- То же, 1983. - 648 с.
- ДВОРНИКОВ О.Г., ТКАЧ Б.И., ШТАНЧЕНКО М.С., АНТОНОВ В.М. Минералы группы самородных элементов в рыхлых породах Нагольного кряжа // ДАН УССР. - 1964. - № 9. - С.1226-1229 (на укр. яз. ).
- ДЭНА Дж.Д., ДЭНА Э.С., ПЭЛАЧ Ч. и др. Система минералогии. Т.1, полутом I. - М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. - 608 с.
- ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ соединения. - М.: Metallургия, 1970. - 440 с.
- КОСЛОВСКИЙ М.Т., ЗЕБРЕВА А.И., ГЛАДЫШЕВ В.П. Амальгамы и их применение. - Алма-Ата: Наука, 1971. - 392 с.
- КОРНИЛОВ И.И. Металлиды и взаимодействие между ними. - М.: Наука, 1964. - 181 с.
- КУЗНЕЦОВ В.А., ОБЛЕНСКИЙ А.А., ВАСИЛЬЕВ В.И., БОРИСЕНКО А.С. Ртутное оруденение Монголии // Геология и генезис редкометалльных и полиметаллических месторождений Сибири. - Новосибирск, 1978. - С.5-26.
- КУРНАКОВ Н.С., СТЕПАНОВ Н.И. О сплавах магния с оловом и свинцом // Журн. Рус. физ.-химич. о-ва. - 1905. - Т.XXXVII, вып.6. - С.668-682.
- МИНЕРАЛЫ: Справочник. Т.1. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 617 с.
- МИНЕРАЛЫ благородных металлов: Справочник. - М.: Недра, 1986. - 272 с.
- МИТЯЕВА Н.М., ГЕНКИН Ю.Б., КОСЯК Е.А. и др. Ртутное серебро в рудах стратиформного барит-цинково-свинцового месторождения // Геология руд. месторождений. - 1980. - Т.22, № 5. - С.107-111.

НЕКРАСОВ И.Я., ГАМЯНИН Г.Н., ГОРЯЧЕВ Н.А. и др. Минералогическо-геохимические особенности серебряного оруденения Верхояно-Колымской складчатой области. Минеральные ассоциации руд серебросурьмяной и золотосеребряной формаций // Минерал. журн. - 1987. - Т.9, № 6. - С.5-17.

НЕКРАСОВА А.Н., САНДОМИРСКАЯ С.М., ЧУВИКИНА Н.Г., КОСТЫРКО Н.А. Первая находка алларгентума в СССР // ДАН СССР. - 1977. - Т.232, № 3. - С.671-673.

ПЕРСОН У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч.2. - М.: Мир, 1977. - 471 с.

САМОЙЛОВ Я.В. Минералогия жильных месторождений Нагольного края (Донецкий бассейн) // Материалы для геологии России. - С.-Пб., 1906. - Т.ХХШ. - С.86-95.

ФЛЕЙШЕР М. Словарь минеральных видов. - М.: Мир, 1990. - 204 с.

ХАНСЕН М., АНДЕРКО К. Структуры двойных сплавов. Т.1. - М.: Металлургиздат, 1962. - 608 с.

ХЕРЛБАТ К., КЛЕЙН К. Минералогия по системе Дэна. - М.: Недра, 1982. - 728 с.

ШАНК Ф. Структуры двойных сплавов. Изд. второе, доп. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.

ШТРОБЕЛЬ Г., ЦИММЕР З.Х. Минералогический словарь. - М.: Недра, 1987. - 494 с.

ЮМ-РОЗЕРИ В., РЕЙНОР Г.В. Структура металлов и сплавов. - М.: Металлургиздат. - 391 с.

ЮШКО-ЗАХАРОВА О.Е., СОБОЛЕВА Л.Н., ЩЕРБАЧЕВ Д.К., КУЛИЧИХИНА Р.Д. Систематика минералов класса интерметаллических соединений // Редкие элементы в геологии. - М., 1982. - С.210-219.

АТАНАСОВ В.А. Сребърна  $\alpha$ -амалгама от находище Седмочисленици, Врачанско // Списание на Българ. геол. дружество. - 1971, Година XXXII, кн.1. - С.105-113.

АТАНАСОВ В.А. Бивачно сребро от находище Кремиковци, Софийско // Годишник на Висшия минно-геоложки институт. - София, 1978. - Т.ХХIII (1976-1977), св.2. - С.135-146.

АТАНАСОВ В.А. Парашахнерит от находище Кремиковци, Софийско // Годишник на Висшия минно-геоложки институт. - София, 1981. - Т.ХХVI, (1979-1980), св.2. - С.119-129.

ASSELBORN E. Moschellandbergite // Mineraux et fossils, 1986. - V.11, N 126. - P.12-13.

- ATANASOV V.A. On the natural amalgams of silver // Докл. Болг. АН. - 1969. - Т.22, N 5. - С-577-580.
- BARFOED C. Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak // J. Prakt. Chem. 1888. - Bd.38, H.10. - S.441-472.
- BERMAN H., HARCOURT G.A. Natural amalgams // Amer. Mineral. - 1938. - V.23, N 11. - P.761-764.
- BERRY L.G., THOMPSON R.M. X-ray powder data for ore minerals: The Peacock atlas. - New York, 1962. - 280 p. (The Geol. Soc. of Amer., mem. 85).
- BRADLEY A.J., JONES Ph. An X-ray investigation of the copper aluminium alloys. // J. Inst. Metals. - 1933. - V.51, N 1. - P.131-162.
- BRANDON J.K., BRIZARD R.Y., CHIEN P.C. et al. New refinements of the  $\gamma$ -brass type structures  $Cu_5Zn_8$ ,  $Cu_5Cd_8$  and  $Fe_3Zn_{10}$  // Acta Cryst. - 1974. - B. 30. - P.1412-1417.
- CHANGKAKOTI A., MORTON R.D. Electron microprobe analyses of native silver and associated arsenides from the Great Bear Lake silver deposits, Northwest Territories, Canada // Canad. J. Earth Sci. - 1986. - V.23, N 10. - P.1470-1479.
- CROCKEWIT J.H. Specimen chemicum de conjunctionibus chemicis metallorum. - Amsterdam, 1848.
- DAY H.M., MATHEWSON C.H. Solid solubility of mercury in silver and in gold // Transact. of the Amer. Inst. of Min. and Metal. Eng. - 1938. - V.128. - P.261-281.
- DE RIGHT. The solubility of silver in mercury // J. Phys. Chem. - 1933. - V.37, N 4. - P.405-416.
- DIANXIN SHAO, JIANXIONG ZHOU, JIANHONG ZHANG, DAXI BAO. Lu-anheite - a new mineral // Acta Mineral. Sinica. - 1984. - V.4. - P.97-101.
- DOELTER C., LEITMEIER H. Handbuch der Mineralchemie (Silberamalgam). Dresden; Leipzig, 1926. - Bd.3, H.2. - S.364-373.
- DOMEYKO I. Elementos de mineralogie. Ed.3. - Santjago, 1879. - P.353-355, 369.
- GOLDSCHMIDT V. Amalgam. Atlas der Krystallformen. Heidelberg, 1913. Text. - Bd.1. - S.12-13; Tafeln. - Bd.1. - S.9-10, taf.10.
- GOLDSCHMIDT V.M. Über Atomabstände in Metallen // Z. Phys.-Chem. - 1928. - Bd.133, H.5-6. - S.397-419.

HALLS C., CLARK A.M., STUMPFL E.F. Some observations on silver-antimony phases from Silverfields mine // Ontario, Canada. Inst. of Min. and Metal. Transactions. Sec. B, 1967. - V.76, Bull. N 723. - P. B19-B23.

HEIDE F. Die natürlichen Silberamalgame // Naturwissenschaften. - 1937. - Jahrg. 25, H.40. - S.651-652.

HEIDTKE U. Die Mineralien des Landsberges bei Obermoschel (Pfalz) unter besonderer Berücksichtigung der Silberamalgame // Aufschluss. - 1984. - N 35. - S.191-205.

HINTZE C. Handbuch der Mineralogie. 1898-1904. - Bd.1, H 1. - S.325.

HUDSON D.R. Natural Mineral Amalgams // Metallurgia.- 1943. - V.29, N 170. - P.53-60.

HUND F., MÜLLER J. Über ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Edelmetallegierungen bei Zimmertemperatur // Naturwissenschaften. - 1951. - Bd.38, H.13. - S.303.

JCPDS (International Centre for Diffraction Data). Card. N 11-067, 25-054, 30-097.

JONES H.Ch. Silver Amalgams // J. Chem. Soc., Transactions.- 1910. - V.XCVII, pt.1. - P.336-339.

KIEFT C., HOLMGREN J., ERIKSSON G. The silver-mercury-antimony minerals of Sala, Sweden // Canad. Miner. - 1987. - V.25, pt.4. - P.647-658.

KING H.W., MASSALSKI T.B. Lattice spacing relationships and the electronic structure of H.C.P. -  $\zeta$  phases based on silver // Phil. Mag. - 1961. - V.6, N 65. - P.669-682.

KNIŽEK F., LITOCHEB J., ŠREIN V. Dyscrasite and allargentum from the Háje vein bundle of the Příbram uranium deposit // Věstn. Ústřed. ústavu geol. 1990. - Ročn. 65, N 6 (Bull. of the Geol. Surv., 1990. - V.65, N 6. - P.321-328, Prague).

KRUPP R.E. Paragenesis and conditions of formation of the Moschellandsberg mercury deposit SW Germany // Miner. Depos. - 1989. - V.24, N 2. - P.69-76.

KUCHA H., MARCINKOWSKI B. Nove dane o mineralach molibdenu, rtęci i bizmutu ze ztóż miedzi na monoklinie przedsudeckiej // Rudy i metale nieżelazne. - 1976. - R.21, N 11. - S.420-422.

KUCHA H. Eugenite,  $Ag_{11}Hg_2$  - a new mineral from Zechstein copper deposits in Poland // Mineral. Pol. - 1986. - V.17, N 2.- P.3-12.

LACROIX A. Über Silberamalgame der Mine Chalanches (Isere) // Z.Krist. - 1899. Bd.31, H.1. - S.78.

MAEY E. Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen. II. Anf Grund neuer Beobachtungen der Dichte einigen Legierungen // Z. Phys. Chem. - 1905. - B.50, H.2. - S.200-218.

MURPHY A.J. The Constitution of the Alloys of Silver and Mercury (With an Appendix on the X-ray examination of the system silver-mercury by G.D.Preston) // J. Inst. Metals Proc. - 1931. - V.46, N 2. - P.507-527.

MELLOR J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. - London, 1923. - V.4 - P.695-1049.

MÜLLER R., HÖNIG R. Über die Darstellung eines Silberamalgame von der Zusammensetzung  $Hg_3Ag_2$  durch Fällung aus Lösungen von Silbernitrat in Pyridin // Z. Anorg. Allg. Chem. - 1922. - Bd.121. - S.344-346.

NEWHOUSE W.H. Mercury in native silver // Amer. Mineral. - 1933. - V.18, N 7. - P.295-299.

NICKEL E.H., NICHOLS M.C. Mineral reference manual. - New York, 1991. - 250 p.

NIRMALA K.A., GOWDA D.S. An X-ray study of silver amalgam and its stoichiometry // J. Applied Cryst. - 1975. - V.8, pt.6. - P.693-694.

NOTTES G. Die Quecksilberminerale der Pfalz. Emser Heft. 1983. - Jg.5, N 3. - 48 s.

NYMAN H., ANDERSSON S. On the Structure of  $Mn_5Si_3$ ,  $Th_6Mn_{23}$  and  $\gamma$ -Brass // Acta Cryst. - 1979. - V. A35, pt.4. - P.580-583.

PEARSON W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. - London; New York; Paris; Los Angeles, 1958, V.4. - P.247-253.

PETRUK W., CABRI L.J., HARRIS D.C., STEWART J.M. Allargentum, redefined // Canad. Miner. - 1970. - V.10, N 2. - P.163-172.

PETRUK W., HARRIS D.C., CABRI L.J., STEWART J.M. Characteristics of the silver-antimony minerals // Canad. Miner. - 1971. - V.11, N 1. - P.187-195.

PICOT P., JOHAN Z. Atlas des mineraux metalliques // Mem. Bureau recherches geol. miniers. - 1977. - N 90.

RAMDOHR P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. - Berlin: Akad. Verlag, 1975. - 1277 s.

RAYSON H.W., CALVERT L.D. Solid solutions of Mercury in Silver and Gold // J. Inst. Metals. - 1958. - V.87. - P.88-90.

REINDERS W. Das chemische Gleichgewicht zwischen Silberamalgame und einer Lösung von Silber- und Quecksilbernitrat // Z. Phys. Chem. - 1906. - H.5. - S.609-627.

ROME De L'ISLE. Cristallographie, ou descript. des formes prop. à tous les corps du regne mineral. - Paris, 1783. - V.1.- P.420.

SEELIGER E., MÜCKE A. Para-Schachnerit,  $Ag_{1,2}Hg_{0,8}$  und Schachnerit,  $Ag_{1,1}Hg_{0,9}$ , vom Landsberg bei Obermoschel, Pfalz// Neues Jahrb. Miner. Abh. - 1972. - Bd.117, H.1. - S.1-18.

SJÖGREN Hj. Den kemiska sammansättningarna af amalgam från Sala // Geol. Fören. Stockholm Förhandl. - 1900. - V.22. - P.187-190.

STENBECK S. Röntgenanalyse der Legierungen von Quecksilber mit Silber, Gold und Zinn // Z. Anorgan. Allgem. Chem. - 1933. - Bd.214, H.1. - S.16-26.

STRUNZ G. Mineralogische tabellen. - Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft, 1970. - 621 s.

WESTGREN A. Correspondence on Murphy's Paper // J. Inst. Metals. - 1931. - V.46, pt.2. - P.533-534.

ZAKRZEWSKI M.A., BURKE E.A.J. Schachnerite, paraschachnerite and silver amalgam from the Sala mine, Sweden // Miner. Mag. - 1987. - V.51, pt.2. - P.318-321.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
ВОПРОСЫ ТЕРМИНОЛОГИИ, КЛАССИФИКАЦИИ МИНЕРАЛОВ СОСТАВА МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ И СИСТЕМЫ Ag-Hg В ЧАСТНОСТИ . . . . .	4
КЛАСС: <i>Самородные металлы, полуметаллы и их твердые     растворы (Группа меди-золота)</i> . . . . .	17
ТИП ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ) . . . . .	28
КЛАСС: <i>Амальгамиды</i> . . . . .	28
Группа <i>Амальгамиды серебра</i> . . . . .	28
Подгруппа <i>шахнерита</i> . . . . .	29
Подгруппа <i>мошелландсбергита</i> . . . . .	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	58
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	60

Доп. темат. план вып. самост. изданий  
СО РАН 1992 г. (монографии)

Научное издание

Владимир Иванович Васильев

Твердые природные сплавы-системы  $Ag:Hg$   
Терминология, фрагменты классификации, описание

Утверждено к печати  
Институтом геологии СО РАН

Редакторы Р.Н.Ильина, З.В.Белоусова

Технический редактор О.М.Вараксина

---

Подписано к печати 27.01.93  
Бумага 60x84/16. Печ.л.4,25. Уч.-изд.л.3,90.  
Тираж 400. Заказ 28.

---

Объединенный институт геологии, геофизики,  
и минералогии СО РАН  
Новосибирск, 90. Ротапринт.