

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГАЛХАИТЕ

И.В. Пеков, И.А. Брызгалов

Московский государственный университет, кафедра минералогии, Москва; *mineral@geol.msu.ru*

Электронно-зондовым методом изучен химический состав галхаита из месторождений Гал-Хая (Якутия), Хайдаркан, Чаувай (Киргизия), и Гетчелл (Невада, США). Галхаит из всех этих объектов содержит видообразующий Cs (3.6–6.6 мас.%); во всех случаях Cs > Tl. В минерале из Хайдаркана установлено до 1.0 мас.% примесного Ag, а из Чаувай – до 2.9%. Содержания Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Fe, Se, Te во всех изученных образцах ниже пределов обнаружения. Предложен способ расчета эмпирических формул галхаита на сумму (Hg + Cu + Zn + Fe + Ag + As + Sb + S) = 22. Степень вакансионности позиции (Cs,Tl) достигает 50%, в связи с чем предложена уточненная идеализированная формула галхаита: (Cs,Tl)<sub>0.5-1</sub>(Hg,Cu,Zn)<sub>6</sub>(As,Sb)<sub>4</sub>S<sub>12</sub>. В статье обсуждаются влияние условий электронно-зондового анализа галхаита на его результаты, кристаллохимическая причина селективности этого минерала в отношении Cs, индикаторная роль галхаита в геохимии Cs. Концентрация этого элемента в процессе формирования гидротермального мышьяково-сурьмяно-ртутного оруденения – главный фактор, лимитирующий количество кристаллизующегося галхаита, и именно активность Cs может предопределить тип ртутной минерализации, в том числе промышленной.

В статье 2 таблицы и список литературы из 18 названий.

Галхаит (Cs, Tl)(Hg, Cu, Zn)<sub>6</sub>(As, Sb)<sub>4</sub>S<sub>12</sub> – минерал, характерный для ряда низкотемпературных гидротермальных рудных месторождений. В нем впервые для природных сульфидов установлены видообразующая роль цезия и изоморфизм Cs-Tl. Именно эти особенности кристаллохимии минерала и привлекли наше внимание.

История изучения галхаита непродолжительна – немногим более 30 лет, но достаточно сложна; его формула и кристаллическая структура неоднократно уточнялись. Впервые галхаит описан в 1972 г. из мышьяково-сурьмяно-ртутных месторождений Гал-Хая в Якутии и Хайдаркан в Киргизии, причем в Хайдаркане он был найден в разных типах руд более чем в 10 точках. На основании результатов мокрого химического анализа (ан. 1 и 2 в табл. 1) В.С. Груздев с соавторами (1972) предложили для минерала идеализированную формулу HgAsS<sub>2</sub>. Годом позже галхаит был обнаружен на золоторудном месторождении Гетчелл в Неваде, США. Авторы работы, посвященной этой находке, «расширили» идеализированную формулу минерала за счет второстепенных компонентов: (Hg, Cu, Tl, Zn)(As, Sb)<sub>2</sub> (Botinelly *et al.*, 1973); данные о галхаите из Гетчелл также опубликованы Дж. Джанглсом (1974). В 1975 г. увидели свет две независимо выполненных работы, посвященных кристаллической структуре этого минерала. Л.Н. Каплунник с соавторами (1975), изучившие монокристалл из месторождения Гал-Хая и использовавшие данные по составу, опубликованные В.С. Груздевым с соавторами (1972) – ан. 1 в табл. 1, установили структурное сходство гал-

хаита с блеклыми рудами и подтвердили формулу HgAsS<sub>2</sub>. В. Дивьякович и В. Новацки (1975) исследовали монокристалл из Гетчелл и обнаружили в структуре галхаита занятую тяжелым элементом и окруженную 12-ю атомами серы позицию, которая не была зафиксирована Л.Н. Каплунник с соавторами (1975). Базируясь на химическом составе, полученном ранее спектрографическим методом (Botinelly *et al.*, 1973) – ан. 4 в табл. 1, В. Дивьякович и В. Новацки сделали вывод, что эта позиция чуть менее чем наполовину заселена таллием, и предложили следующую структурную формулу изученного образца: [Hg<sub>0.76</sub>(Cu, Zn)<sub>0.24</sub>]<sub>12</sub>Tl<sub>0.96</sub>(AsS<sub>3</sub>)<sub>8</sub>. Уточнение структуры было выполнено ими до величины R-фактора, равной 4.5% для 132 независимых рефлексов (Divjaković, Nowacki, 1975), тогда как в работе Л.Н. Каплунник с соавторами (1975) заключительный R-фактор составил 9.8% для 122 независимых отражений. Из этого был сделан вывод (Chen, Szymański, 1981), что модель В. Дивьяковича и В. Новацки более точна. Т. Чен и Дж. Шимански провели электронно-зондовое исследование 47 кристаллов галхаита из Гетчелл, полученных из разных источников, и обнаружили, что во всех них в существенном количестве (3.7–7.1 мас.%) присутствует цезий (ан. 7–8 в табл. 1). Этими авторами была изучена структура одного из кристаллов (заклучительный R-фактор составил 2.64% для 680 независимых отражений) и установлено, что атомы Cs вместе с Tl занимают обнаруженную В. Дивьяковичем и В. Новацки позицию внутри 12-вершинника, образованного атомами S, причем Cs > Tl; небольшое количество Tl было зафиксировано

Таблица 1. Химический состав галхаита: литературные данные

Компонент	мас. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cs			3.3			5.6	5.1	3.7–7.1
Tl	0.46	2.90	0.8	5	3.5	3.0	2.4	н.п.о.–4.2
Hg	47.60	49.02	51.9	42	50.2	50.0	50.7	48.3–53.0
Cu	3.49	2.85	3.3	5	3.4	3.3	3.2	1.6–3.6
Zn	3.00	0.60	1.6	1.5	1.2	1.5	1.8	0.3–2.5
Fe	0.31	н.п.о.	н.п.о.	0.7		н.п.о.	0.1	н.п.о.–0.5
As	23.60	19.49	14.4	24	15.8	15.8	15.2	14.5–15.9
Sb	0.59	5.51	3.1	0.3		н.п.о.	0.3	н.п.о.–3.1
S	21.00	19.31	22.3	21.3*	22.6	22.1	22.0	20.9–22.7
Se	0.0003	0.015						
Сумма	100.05	99.695	100.7	99.8*	96.7	101.3	100.8	99.9–101.8
формульные коэффициенты, расчет на (Hg + Cu + Zn + Fe + As + Sb + S) = 22								
Cs			0.44			0.76	0.69	
Tl	0.04	0.26	0.07	0.41	0.30	0.26	0.21	
$\Sigma(\text{Cs, Tl})$	<b>(0.04)</b>	<b>(0.26)</b>	<b>0.51</b>	<b>(0.41)</b>	<b>(0.30)</b>	<b>1.02</b>	<b>0.90</b>	
Hg	3.96	4.46	4.56	3.51	4.45	4.48	4.54	
Cu	0.915	0.82	0.915	1.32	0.95	0.93	0.91	
Zn	0.765	0.165	0.43	0.39	0.325	0.41	0.495	
Fe	0.09	–	–	0.21		–	0.03	
$\Sigma(\text{Hg, Cu, Zn, Fe})$	<b>5.73</b>	<b>5.445</b>	<b>5.905</b>	<b>5.43</b>	<b>(5.725)</b>	<b>5.82</b>	<b>5.975</b>	
As	5.26	4.745	3.385	5.38	3.75	3.79	3.65	
Sb	0.08	0.825	0.45	0.04		–	0.045	
$\Sigma(\text{As, Sb})$	<b>5.34</b>	<b>5.57</b>	<b>3.835</b>	<b>5.42</b>	<b>(3.75)</b>	<b>3.79</b>	<b>3.695</b>	
S	10.93	10.985	12.26	11.15*	12.525	12.39	12.33	

Примечание: н.п.о. – содержание компонента ниже предела обнаружения; пустая клетка означает отсутствие данных; в скобки взяты суммы формульных коэффициентов для тех анализов, в которых один из компонентов суммы не определялся.

1 – Гал-Хая, данные мокрого химического анализа (Груздев и др., 1972);

2 – Хайдаркан, данные мокрого химического анализа (Груздев и др., 1972);

3 – Хайдаркан, электронно-зондовые данные, среднее из 3 анализов (Chen, Szymański, 1982);

4 – Гетчелл, спектрографические данные; установлены также незначительные примеси Al, Cd, Ag, Ca, Mg, Mn – в сумме 0.2 мас. %;

\* – содержание S вычислено по дефициту суммы анализа (Botinelly et al., 1973);

5 – Гетчелл, электронно-зондовые данные (Botinelly et al., 1973);

6 – Гетчелл, электронно-зондовые данные (Chen, Szymański, 1982);

7 – Гетчелл, электронно-зондовые данные, среднее из 21 анализа (Chen, Szymański, 1981);

8 – Гетчелл, электронно-зондовые данные, пределы содержаний по 21 анализу (Chen, Szymański, 1981).

и в позиции, заселенной Hg, Cu и Zn. Это четко объяснило большой дефицит таллия в модели В. Дивяковича и В. Новацки, базировавшейся на анализе с пропущенным цезием (и, соответственно, не учитывающей присутствия более легких атомов этого элемента в 12-вершинном полиэдре «Т»), и позволило Т. Чену и Дж. Шимански записать идеализированную формулу галхаита в таком виде:  $(\text{Hg, Cu, Zn, Tl, Fe, } \square)_6(\text{Cs, Tl, } \square)(\text{As, Sb})_4\text{S}_{12}$ . В структуре этой сульфосоли выделены тригональные пирамиды  $\text{AsS}_3$ , центрированные атомами ртути тетраэдры  $\text{HgS}_4$  и лавесовские 12-вершинники  $\text{CsS}_{12}$  (Chen, Szymański, 1981). Годом позже те же авторы дополнительно изучили состав образца галхаита из Хайдар-

кана (ан. 3 в табл. 1) и показали, что в нем тоже присутствует цезий (3.2–3.4 мас.%), и что  $\text{Cs} > \text{Tl}$ ; для сравнения в тех же условиях был повторно проанализирован один из кристаллов из Гетчелл – ан. 6 в табл. 1 (Chen, Szymański, 1982). Отметим, что все проведенные структурные исследования подтвердили симметрию  $I-43m$ , впервые установленную для галхаита В.С. Груздевым с соавторами (1972).

К сегодняшнему дню число находок галхаита увеличилось. Так, в Неваде он установлен, помимо Гетчелл, в золоторудных месторождениях Карлин (Radtke et al., 1978), Элко Каньон, Голдстрайк и Родео (Castor, Ferdock, 2004). Этот минерал описан в месторождении

золота Эмло, Онтарио, Канада (Robinson, 1986), отмечался в Зашуране, Иран (Mehrabi *et al.*, 1999). Во многие коллекции попали образцы галхаита из ртутного месторождения Чаувай в Киргизии, но данные по составу этого материала не публиковались.

Галхаит находится, как правило, в жильных рудах, где ассоциирует с флюоритом, кварцем, кальцитом, пиритом и различными сульфидами Hg, Sb и As – киноварью, метациннабаритом, антимонитом, реальгаром, аурипигментом, гетчеллитом, вакабаяшилитом, акташитом и др. В целом это малораспространенный минерал, лишь в месторождениях Гетчелл (Tretbar *et al.*, 2000) и Чаувай он присутствует в значительных количествах. По данным В.Ю. Волгина, в некоторых участках Чаувая галхаит выступает главным рудным минералом ртути.

Нами электронно-зондовым методом изучен химический состав галхаита из месторождений Гал-Хая, Чаувай, Хайдаркан и в тех же условиях – для сравнения – из Гетчелл. Постановка этой работы обусловлена несколькими причинами. Во-первых, до сих пор отсутствовали данные о количестве цезия в галхаите из месторождения Гал-Хая, и восполнение этого пробела представлялось особенно важным в связи с тем, что первоначальный анализ минерала из этого объекта показал низкое содержание Tl – 0.46 мас.% (Груздев и др., 1972), а при изучении его структуры (Каплунник и др., 1975) не была зафиксирована позиция крупных тяжелых атомов, занимаемая в галхаите из Гетчелл Cs и Tl. В совокупности эти два факта вызывали вопрос: действительно ли при первых исследованиях образцов из месторождения Гал-Хая цезий был пропущен, или же оригинальный галхаит принципиально отличается от хорошо изученного минерала из Гетчелл? Во-вторых, представлялось интересным определить состав галхаита из Чаувая, где он является важнейшим компонентом ртутных руд, и из разных участков крупного Хайдарканского месторождения. Новый импульс интереса к галхаиту обусловлен и еще одним обстоятельством – установлением тесной геохимической связи цезия (и рубидия) с калийсодержащими сульфидами в дифференциатах агпаитовых массивов. Для таллия такая связь известна давно, а в последние годы появились данные и о существенном обогащении сульфидов со структурным типом расвумита ( $KFe_2S_3$ ) тяжелыми щелочными металлами: до 7.4 мас.% Rb и до 2.9 мас.% Cs обнаружено в расвумите из ультращелочных пород массива Сент-Илер, Квебек, Канада (Chakmouradian

*et al.*, 2001), а в Ловозере открыт Cs-аналог расвумита паутовит  $CsFe_2S_3$ , содержащий 36.1 мас.% Cs, 1.3% Rb, 0.5% Tl и 0.2% K – одно из самых богатых цезием природных соединений (Рекор *et al.*, 2005). В свете этого таллиево-цезиевый сульфид галхаит показался нам интересным объектом для исследования возможного вхождения Rb, K и других крупных атомов в халькогенидные минералы, формирующиеся в «классических» рудных месторождениях.

В работе изучено семь образцов. Приведем их краткую характеристику.

- # 2046: Гал-Хая, Якутия. Хорошо образованные темно-оранжевые кристаллы галхаита кубической формы, до 1 мм в ребре, со сложной скульптурой граней; из карбонатной жилы в черном сланце. Образец № 73879 из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН, переданный в 1971 г. В.С. Груздевым как аналог голотипного материала.
- # 2047: Гетчелл, Невада. Хорошо образованные темно-оранжево-красные кристаллы галхаита кубической формы, до 3 мм в ребре, из полости в кварцевой жиле. Образец № 90510 из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.
- # 2048: участок Кара-Арча, Хайдаркан, Киргизия. Оранжево-коричневые зерна галхаита до 3 мм; из кварцевого с гетчеллитом прожилка в черном сланце. Образец № 73879 из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.
- # 2049: Хайдаркан, Киргизия. Ярко-оранжевые кубические кристаллы и зерна галхаита до 1.5 мм в брекчиевидном кварц-флюоритовом агрегате. Образец из коллекции И.В. Пекова, получен от В.Ю. Волгина.
- # 2050: Чаувай, Киргизия. Грубообразованные оранжевые кубические кристаллы галхаита до 1 см в секущем черном сланце кварцевом прожилке с антимонитом, киноварью и акташитом. Образец из коллекции И.В. Пекова, получен от В.Ю. Волгина.
- # 2051: Чаувай, Киргизия. Обильные агрегаты темно-оранжевых зерен галхаита, достигающие 5 см в поперечнике, в секущих черном сланце кварцевых прожилках с небольшими количествами киновари и антимонита. Образец из фонда временного хранения Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.
- # 2052: Чаувай, Киргизия. Ярко-оранжевые кубические кристаллы галхаита до 1 мм,

вросшие во флюорит и гипс в полостях кварцевого прожилка. Образец из коллекции И.В. Пекова, получен от В.И. Васильева.

Анализы выполнены на полированной поверхности зерен галхаита, помещенных в препарат из отвержденной эпоксидной смолы. Использовался волново-дисперсионный метод (микроанализатор Camebax SX 50; аналитик И.А. Брызгалов). В процессе работы мы столкнулись с целым рядом различных методических проблем, заставивших неоднократно переделывать анализы, прежде чем удалось подобрать условия, позволившие добиться воспроизводимых результатов. Одной из проблем оказались многочисленные перекрытия используемых в рутинном анализе сульфидов аналитических линий целого ряда элементов. Это связано с необычным химическим составом галхаита, где одновременно присутствуют в больших количествах S и тяжелые элементы - Hg, As, Tl, Cs. Это наложило ограничения на применение некоторых эталонов и заставило использовать для Tl «нетрадиционную» линию  $M\beta$ , а для As –  $K\alpha$ . Оптимальным для элементов, входящих в состав галхаита в количествах, превышающих пределы обнаружения, оказался следующий набор аналитических линий и эталонов:  $CsLa$  –  $CsLaPO_4$ ,  $TlM\beta$  –  $TlAsS_2$ ,  $HgLa$  –  $HgTe$ ,  $CuK\alpha$  –  $CuSbS_2$ ,  $ZnK\alpha$  –  $ZnSe$ ,  $AgLa$  –  $AgAsS_2$ ,  $AsK\alpha$  –  $FeAsS$ ,  $SbLa$  –  $Sb_2S_3$ ,  $SK\alpha$  –  $Bi_2S_3$ . Ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока зонда 30 нА, время набора сигнала на пике 10 секунд, на фоне – с каждой стороны по 5 секунд. Анализы выполнены расфокусированным зондом с площадки  $10 \times 10$  мкм. Галхаит оказался устойчив под электронным пучком: его плавления или растрескивания («выгорания») не наблюдалось, в месте анализа отмечено лишь некоторое «вздутие» углеродной пленки, напыленной на поверхность препарата для лучшей электропроводности. В то же время, как установлено нами эмпирически, результат анализа этого минерала весьма сильно зависит от толщины углеродного напыления. При слишком тонкой пленке наблюдается устойчивое завышение сумм анализов (103–109 мас.%) с заметным искажением соотношений компонентов, в первую очередь резким ростом измеренной концентрации Hg. Толстая пленка, наоборот, приводит к сильному падению сумм анализов: до 87–93 мас.%. На результат сильно влияет различная толщина пленки на образце галхаита и на эталонах; оптимальный вариант – одновременное напыление эталонов и изучаемого препарата. На результаты анализов других ртутных минералов – кино-

вари и акташита, помещенных в эпоксидный препарат вместе с галхаитом, толщина пленки ощутимого влияния не оказывает.

Устойчиво воспроизводящиеся результаты получены в анализах галхаита, суммы которых лежат в пределах 101–102 мас.%; корректность этих данных подтверждается и тем, что рассчитанные по ним формульные коэффициенты для  $S$  и  $\Sigma(Hg, Cu, Zn, Ag)$  отклоняются от целых чисел в структурно подтвержденной формуле  $(Cs, Tl)(Hg, Cu, Zn)_6(As, Sb)_4S_{12}$  не более чем на 3 отн.%, а для  $\Sigma(As, Sb)$  – не более чем на 5 отн.% (табл. 2).

Для всех образцов получено по 4 анализа. Содержания каждого из компонентов различаются в разных точках в пределах образца не более чем на 1.5 отн.%. Зональности по составу в кристаллах галхаита не обнаружено. Типичные составы приведены в таблице 2. Содержания Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Fe, Se, Te во всех образцах оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Превышение суммы анализов над 100 мас.% относится нами на счет обсуждавшегося выше эффекта влияния толщины углеродной пленки. Отметим, что на устойчивое превышение суммы над 102 мас.% при электронно-зондовом анализе галхаита указывали Т. Чен и Дж. Шимански (1981), считая причиной этого возможные наложения аналитических линий при использовании не вполне удачных эталонов.

Нами опробовано несколько способов расчета эмпирических формул галхаита. Оптимальным, позволяющим лучше всего учесть случайные погрешности определения всех компонентов, оказался расчет на сумму  $(Hg + Cu + Zn + Fe + Ag + As + Sb + S) = 22$ . Cs и Tl не включены в базис расчета, т.к. позиция (Cs, Tl) может быть существенно вакантной (см. ниже). Помимо наших (табл. 2), этим способом были пересчитаны и ранее опубликованные анализы галхаита (табл. 1). Сравнение полученных формул показывает, что все электронно-зондовые анализы галхаита из разных мест, как наши, так и других авторов, в целом достаточно близки друг к другу и неплохо коррелируют с результатами двух расшифровок кристаллической структуры минерала из Гетчелл (Divjaković, Nowacki, 1975; Chen, Szymański, 1981). В то же время, химические (ан. 1–2 в табл. 1) и спектрографические (ан. 4 в табл. 1) данные демонстрируют существенно более высокое содержание As и низкое – S. Сопоставляя между собой электронно-зондовые данные, отметим, что наши анализы устойчиво характеризуются несколько пониженным содержанием

Таблица 2. Химический состав галхаита: наши электронно-зондовые данные

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
	мас. %						
Cs	5.78	6.61	3.62	4.47	5.78	6.00	6.27
Tl	0.77	0.97	0.20	2.82	0.32	0.43	0.49
Hg	52.88	50.57	52.24	51.84	52.00	51.91	51.16
Cu	3.37	3.49	3.25	2.84	1.76	1.97	3.52
Zn	0.58	1.23	1.80	0.99	0.86	1.07	1.24
Ag	н.п.о.	0.11	0.31	1.03	2.85	2.68	0.11
As	16.82	17.17	15.65	14.52	14.31	14.42	15.29
Sb	0.29	0.50	3.36	2.24	3.80	3.24	2.93
S	20.73	20.96	21.17	20.46	20.16	20.24	20.65
Сумма	101.22	101.61	101.60	101.21	101.84	101.96	101.66
	формульные коэффициенты, расчет на (Hg + Cu + Zn + Ag + As + Sb + S) = 22						
Cs	0.80	0.90	0.48	0.63	0.81	0.84	0.86
Tl	0.07	0.09	0.02	0.26	0.03	0.04	0.04
$\Sigma(\text{Cs, Tl})$	<b>0.87</b>	<b>0.99</b>	<b>0.50</b>	<b>0.89</b>	<b>0.84</b>	<b>0.88</b>	<b>0.90</b>
Hg	4.84	4.57	4.625	4.83	4.84	4.82	4.67
Cu	0.97	0.995	0.91	0.83	0.52	0.58	1.01
Zn	0.16	0.34	0.49	0.28	0.25	0.305	0.35
Ag	–	0.05	0.18	0.49	0.46	0.02	
$\Sigma(\text{Hg, Cu, Zn, Ag})$	<b>5.97</b>	<b>5.925</b>	<b>6.075</b>	<b>6.12</b>	<b>6.10</b>	<b>6.165</b>	<b>6.05</b>
As	4.12	4.15	3.71	3.62	3.57	3.585	3.73
Sb	0.045	0.075	0.49	0.34	0.58	0.495	0.44
$\Sigma(\text{As, Sb})$	<b>4.165</b>	<b>4.225</b>	<b>4.20</b>	<b>3.96</b>	<b>4.15</b>	<b>4.08</b>	<b>4.17</b>
S	11.865	11.85	11.725	11.92	11.75	11.755	11.78

Примечание: н.п.о. – содержание компонента ниже предела обнаружения.

Содержания Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Fe, Se, Te – н.п.о. во всех образцах.

1 – обр. #2046, Гал-Хая; 2 – обр. #2047, Гетчелл; 3 – обр. #2048, Хайдаркан, участок Кара-Арча;

4 – обр. #2049, Хайдаркан; 5 – обр. #2050, Чаувай; 6 – обр. #2051, Чаувай; 7 – обр. #2052, Чаувай

ем S: 11.73–11.92 атомов на формулу (табл. 2) при теоретическом значении 12.00, и в целом повышенным – (As + Sb): 3.96–4.23 ат. при теоретическом 4.00, тогда как анализы, приведенные в работах Т. Богинелли (1973) и Т. Чена и Дж. Шимански (1981) (ан. 3, 5–7 в табл. 1), дают 12.26–12.53 ат. S и 3.70–3.84 ат. (As + Sb). Полученный нами состав кристалла из Гетчелл (ан. 2 в табл. 2) укладывается в пределы, приводимые для своих образцов Т. Ченом и Дж. Шимански (1981, 1982) – ан. 8 в табл. 1, по всем компонентам, кроме As, содержание которого в нашем анализе выше. Учитывая, что упомянутые отклонения от идеальной стехиометрии устойчиво проявляются при определении состава минерала из разных месторождений, в т.ч. образцов из Гетчелл, независимо изучавшихся разными авторами с помощью различных методов, можно уверенно заключить, что наблюдаемые различия связаны только с систематическими погрешностями, обусловленными выбором метода и условий анализа.

Из табл. 2 (ан. 1) видно, что оригинальный галхаит из месторождения Гал-Хая содержит

большое количество Cs – 5.8 мас.%, и характеризуется резким преобладанием Cs над Tl. Таким образом, он идентичен по набору видообразующих компонентов и, следовательно, по идеальной формуле минералу из месторождений Хайдаркан, Гетчелл и Чаувай. Теперь уже можно определенно утверждать, что цезий и, соответственно, занятая им позиция в структуре были на первых этапах изучения галхаита из месторождения Гал-Хая (Груздев и др., 1972; Каплунник и др., 1975) просто не обнаружены.

Чаувайский галхаит (ан. 5–7 в табл. 2) в целом тоже близок по составу к минералу из других объектов. Отличительной особенностью галхаита из тех участков месторождения, где он образует крупные скопления (образцы #2050 и #2051), оказалось повышенное содержание серебра – до 2.9 мас.%. Опубликованных данных о нахождении этого элемента в галхаите обнаружить не удалось за исключением упоминания его в списке примесей, приведенном для данного минерала в справочнике (Чвилёва и др., 1988). В образце #2049 из Хайдаркана обна-

ружено 1.0 мас.% Ag (ан. 4 в табл. 2). Вероятно, этот элемент в галхаите находится в одной позиции с Hg, Cu, Zn.

Суммируя представляющиеся достоверными данные, опубликованные и новые, можно говорить о следующих установленных на сегодняшний день пределах колебаний содержания основных химических компонентов галхаита (мас.%; жирным шрифтом выделены видообразующие элементы): **Cs 3.3–7.1**, Tl 0.0–4.2, Hg 47.6–53.0, Cu 1.6–3.6, Zn 0.3–3.0, Fe 0.0–0.5, Ag 0.0–2.9, **As 14.3–17.2**, Sb 0.0–5.5, **S 20.2–22.7**.

Наша попытка обнаружить в составе галхаита щелочные, кроме Cs, и щелочноземельные металлы, а также Pb в количествах, определяемых электронно-зондовым методом, не увенчалась успехом. В литературе приводятся данные об определении в двух образцах галхаита из Гетчелл рубидия в количествах 220 и 257 ppm (Tretbar *et al.*, 2000). Нетрудно подсчитать, что атомное отношение Rb/Cs в минерале из Гетчелл составляет 0.005–0.01. Судя по нашим данным, в образцах из других объектов оно не поднимается сколь-либо существенно выше, как и величины отношений K, Na, Ca, Sr, Ba, Pb к Cs. Таким образом, Tl действительно является единственным элементом, который в заметных количествах замещает Cs в галхаите, т.е. этот минерал можно назвать селективно цезиевым в части щелочных и щелочноземельных металлов. Ни в одном из известных анализов галхаита не зафиксировано преобладания Tl над Cs в атомных количествах.

Возможно, незначительность проявления изоморфизма Cs с другими элементами, кроме Tl, в галхаите и отсутствие аналогов этого минерала, природных и синтетических, с другими видообразующими элементами в позиции внутри 12-вершинника связано с очень большим объемом этого полиэдра. Так, среднее расстояние  $\langle \text{Cs, Tl} \rangle - \text{S} \rangle$  в галхаите составляет 3.863 Å (Chen, Szymański, 1981), тогда как, например, в синтетическом CsFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> со структурой расвумита среднее расстояние  $\langle \text{Cs-S} \rangle$  в 10-вершиннике – 3.680 Å (Mitchell *et al.*, 2004). В структурном типе расвумита AFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> кристаллизуются сульфиды с A = K (расвумит), Tl (пикополит), Cs (паутовит) и Rb (синтетическая фаза), причем изоморфизм в позиции A достаточно широк (Chakhmouradian *et al.*, 2001; Mitchell *et al.*, 2004; Pekov *et al.*, 2005), тогда как в галхаите резко доминирующим в позиции внутри 12-вершинника всегда является самый крупный из перечисленных атом цезия.

Из таблиц 1 и 2 видно, что при принятом способе расчета формулы суммарное содержание (Cs + Tl) варьирует от 0.50 до 1.02 атомов. Несущественно меняются пределы колебаний этой величины и при иных способах расчета: на S = 12, (S + As + Sb) = 16, и др. Нами было предположено, что дефицит может быть связан с тем, что в крупнообъемный 12-вершинный полиэдр вместе с Cs и Tl входят молекулы H<sub>2</sub>O или ионы оксония (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>, подобно тому, как это происходит в некоторых кислородсодержащих минералах с крупными одновалентными катионами (слюды, цеолиты, члены групп алуниита и лабунцовоит, маргаритасит и др.). Н.В. Чукановым был снят ИК-спектр галхаита из месторождения Чаувай (обр. # 2050), показавший отсутствие в нем H-содержащих группировок. Т. Чен и Дж. Шимански (1981) отмечают, что позиция (Cs, Tl) в структуре изученного ими кристалла на 18.5% вакантна. Вероятно, в наших образцах дефицит суммы (Cs + Tl) также связан с частичной вакансионностью 12-вершинника. Согласно электронно-зондовым данным (табл. 1 и 2), степень вакансионности позиции (Cs, Tl) может достигать 50%. Исходя из этого, можно предложить уточнить идеализированную формулу галхаита (Cs, Tl)(Hg, Cu, Zn)<sub>6</sub>(As, Sb)<sub>4</sub>S<sub>12</sub> (Chen, Szymański, 1981), записав ее в таком виде: (Cs, Tl)<sub>0.5-1</sub>(Hg, Cu, Zn)<sub>6</sub>(As, Sb)<sub>4</sub>S<sub>12</sub>.

Галхаит – минерал, очень интересный с точки зрения геохимии и генетической кристаллохимии. Уже само по себе примечательно, что наиболее эффективным концентратором цезия, типичнейшего литофильного элемента, и его единственным собственным минералом в низкотемпературных гидротермальных рудных месторождениях оказался сульфид. Очевидно, что в месторождениях Гетчелл и Чаувай, где этот минерал широко распространен, содержание Cs в рудных зонах на несколько порядков превышает кларковое. Индикаторная геохимическая роль галхаита состоит в том, что он благодаря своей специфической «широкопористой» структуре фиксирует легкоподвижный цезий и выступает главным «свидетелем», указывающим на высокую активность этого элемента при формировании месторождений данной формации.

С другой стороны, уникальность галхаита как единственного представителя своего структурного типа и постоянное присутствие в нем видообразующего цезия однозначно говорят о высокой концентрации этого элемента в минералообразующей среде как о необходимом условии для появления данной сульфосоли. Наличие в структу-

ре галхаита обширных полостей, где и локализуется Cs, сближает этот минерал с цеолитами и другими микропористыми кристаллическими соединениями. Как известно из теоретической кристаллохимии (Белов, 1976) и из практики синтеза кристаллов с подобными структурами (Баррер, 1985), конденсация каркаса происходит вокруг крупных катионов-модификаторов; для галхаита таким необходимым модификатором выступает цезий. В свете этого представляется, что именно концентрация Cs в процессе формирования мышьяково-сурьмяно-ртутного орудения оказывается главным фактором, лимитирующим массу кристаллизующегося галхаита и, соответственно, его количественные соотношения с кинварью, реальгаром и другими сосуществующими сульфидами Hg и As. Таким образом, как это ни парадоксально звучит, активность цезия в гидротермальном растворе может предопределить тип ртутной минерализации, в том числе промышленной.

Авторы благодарны В.Ю. Волгину, В.И. Васильеву и сотрудникам Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН за предоставленные образцы, а Н.В. Чуканову – за съемку и интерпретацию ИК-спектра галхаита.

## Список литературы

- Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир. 1985. 420 с.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра. 1976. 344 с.
- Груздев В.С., Степанов В.И., Шумкова Н.Г., Черницова Н.М., Югин Р.Н., Брызгалов И.А. Галхаит  $HgAsS_2$  – новый минерал из мышьяково-сурьмяно-ртутных месторождений СССР // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 1194-1197.
- Калунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура галхаита  $HgAsS_2$  // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 561-563.
- Чвилёва Т.Н., Безсмертная М.С., Спиригонов Э.М., Агроскин А.С., Папаян Г.В., Виноградова Р.А., Лебедева С.И., Завьялов Е.Н., Филимонова А.А., Петров В.К., Раутиан Л.П., Свешникова О.Л. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра. 1988. 504 с.
- Botinelly T., Neuerburg G.J., Conklin N.M. Galkhaite,  $(Hg,Cu,Tl,Zn)(As,Sb)_2S_2$ , from the Getchell Mine, Humboldt County, Nevada // J. Research U.S. Geol. Survey. 1973. V. 1. P. 515-517.
- Castor S.B., Ferdock G.C. Minerals of Nevada. Nevada Bureau of Mines and Geology. Special publication 31. 2004. 512 pp.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H., Horvath L. Rb-Cs-enriched rasvumite and sectorial loparite-lueshite intergrowths from the Mont Saint-Hilaire alkaline complex, Quebec, Canada // GAC-MAC Ann. Mtg. Abstract with Program. St. Johns. 2001. V. 26. P. 24.
- Chen T.T., Szymański J.T. A comparison of galkhaite from Nevada and from the type locality, Khaydarkan, Kirgizia, U.S.S.R. // Can. Miner. 1982. V. 20. P. 575-577.
- Chen T.T., Szymański J.T. The structure and chemistry of galkhaite, a mercury sulfosalt containing Cs and Tl // Can. Miner. 1981. Vol. 19. P. 571-581.
- Divjaković V., Nowacki W. Die Kristallstruktur von Galchait  $[Hg_{0.76}(Cu,Zn)_{0.24}]_{12}Tl_{0.96}(AsS_3)_8$  // Z. Krist. 1975. Bd. 142. S. 262-270.
- Jungles G. Galkhaite: a newly described mineral from Siberia found at the Getchell Mine, Nevada // Miner. Rec. 1974. V. 5. P. 299.
- Mehrabi B., Yardley B.W.D., Cann J.R. Sediment-hosted disseminated gold mineralisation at Zashuran, NW Iran // Mineralium Deposita. 1999. V. 34. P. 673-696.
- Mitchell R.H., Ross K.C., Potter E.G. Crystal structures of  $CsFe_2S_3$  and  $RbFe_2S_3$ : synthetic analogs of rasvumite,  $KFe_2S_3$  // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1867-1872.
- Pekov I.V., Agakhanov A.A., Boldyreva M.M., Grishin V.G. Pautovite,  $CsFe_2S_3$ , a new mineral species from the Lovozero alkaline complex, Kola Peninsula, Russia // Can. Miner. 2005. V. 43. P. 965-972.
- Radtke A.S., Dickson F.W., Slack J.F. Occurrence and formation of avicennite,  $Tl_2O_3$ , a secondary mineral at the Carlin gold deposit, Nevada // J. Research U.S. Geol. Survey. 1978. V. 6. P. 241-246.
- Robinson G.W. What's new in minerals // Miner. Rec. 1986. V. 17. P. 339-342.
- Tretbar D.R., Arehart G.B., Christensen J.N. Dating gold deposition in a Carlin-type gold deposit using Rb/Sr methods on the mineral galkhaite // Geology. 2000. V. 28. P. 947-950.