

УДК 548.736

**СТРУКТУРООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ  $Tl^+$   
В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДАХ****С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

*Статья поступила 3 октября 2012 г.*

Выполнен кристаллографический анализ структур  $TlCu_2S_2$ ,  $TlCu_7S_4$ ,  $TlTaS_3$ ,  $TlIn_3S_5$ ,  $TlIn_5S_8$  и  $TlCr_2V_3S_8$ . Катион  $Tl^+$  в них включен в анионные подрешетки и стабилизирует их регулярность. Катионные подрешетки существенно искажены и дополнительно сопряжены с анионными позициями катионов таллия. Моноклинные структуры (три последних) имеют близкие по геометрии анионные и катионные "силовые скелеты", в тетрагональных (первые две) и ромбической они модифицированы условиями симметрии.

**Ключевые слова:** сульфиды таллия, кристаллографический анализ, катионные и анионные подрешетки, таллий в анионной подрешетке.

**ВВЕДЕНИЕ**

Наблюдающийся в последние годы бум в находках новых сульфидных минералов отмечен вхождением в их состав ранее редких для них элементов: In, Cd, Tl, Cs [ 1 ]. Кристаллохимию этих катионов изучали на синтетических соединениях, природные же позволяют судить о взаимных "пристрастиях", осуществляющихся в естественных условиях свободы выбора партнеров.

Среди перечисленных элементов особый интерес представляет одновалентный таллий, по размерам близкий к распространенному в природе аниону серы, с которым он и образует большую часть ( $\approx 80\%$ ) минералов [ 2 ].

Наши предыдущие результаты по строению сульфидов показали, что в них, как правило, наблюдаются псевдотрансляционные упорядочения как катионов, так и, отдельно, анионов, представляющие "силовые скелеты" их структур [ 3—6 ]. С позиций классической кристаллохимии ион  $Tl^+$  по своему объему должен входить в анионную упаковку  $S^{2-}$  (ионные радиусы  $\approx 1,70$  и  $1,84 \text{ \AA}$  соответственно) и, благодаря своей массе, делать ее более регулярной. В то же время его размеры и масса должны существенно влиять на геометрию катионного каркаса структуры, который формируется другими агентами — кристаллографическими плоскостями, плотно упакованными катионами [ 6 ]. Для определения такой специфической роли  $Tl^+$  был сделан кристаллографический анализ ряда структур сульфидов с разным набором катионов и разной стехиометрией катион-анион.

**РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА**

В достаточно разнообразных структурах сульфидов таллия [ 7 ] можно качественно выделить две группы: 1) ромбические или моноклинные с зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярной короткой трансляции ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) — такие были у нас позиционированы как "таблет-

Кристаллографические характеристики сульфидов с  $Tl^+$  и сильные рефлексы расчетных порошкограмм для катионов ( $I_k$ ) и анионов ( $I_a$ )

Стандартные характеристики кристаллических структур [ 7 ]	Сильные плоскости катионов			Сильные плоскости анионов		
	$hkl$	$d_{hkl}$	$I_k$	$hkl$	$d_{hkl}$	$I_a$
TlCu <sub>2</sub> S <sub>2</sub> thalcusite, $I4/mmm$ , $a = 3,777$ и $c = 13,3791$ Å; $Z = 2$	004*	3,34	100	103*, $\bar{1}03^*$	2,88	100
	200*	1,89	100	110	2,67	100
	020*	1,89	100	006	2,23	90
				020*	1,89	100
TlCu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> $I\bar{4}$ , $a = 10,174$ и $c = 3,8389$ Å; $Z = 2$	220	3,60	52	220	3,60	82
	130*, $\bar{3}10^*$	3,22	67	130	3,22	78
	330	2,40	50	$\bar{1}30^*$ , $310^*$	3,22	100
	002*	1,92	100	240	2,28	63
				002*	1,92	100
TlTaS <sub>3</sub> $Pnma$ , $a = 9,228$ , $b = 3,503$ и $c = 14,209$ Å; $Z = 4$	200	4,61	71	301	3,01	72
	103*	4,21	70	013	2,82	73
	301*	3,01	74	204*, $\bar{2}04^*$	2,81	90
	206	2,11	70	400	2,31	72
	020*	1,75	100	020*	1,75	100
TlIn <sub>3</sub> S <sub>5</sub> $C2/m$ , $a = 20,258$ , $b = 3,8259$ и $c = 12,821$ Å; $\beta = 121,39^\circ$ , $Z = 4$	400	4,32	62	$\bar{6}01$	3,23	69
	$\bar{4}03$	4,00	61	$\bar{2}04$	3,12	67
	202*	3,81	70	600*	2,88	96
	$\bar{6}01$	3,23	72	$\bar{6}04^*$	2,86	84
	$\bar{4}04^*$	3,18	66	004	2,74	73
	020*	1,91	100	020*	1,91	100
TlIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub> $C2/m$ , $a = 19,050$ , $b = 3,839$ и $c = 9,192$ Å; $\beta = 102,94^\circ$ , $Z = 2$	$\bar{4}01$	4,56	54	$\bar{6}01$	3,15	79
	202*	3,72	100	$\bar{2}03$	3,05	70
	$\bar{6}01^*$	3,15	72	003*	2,99	100
	$\bar{2}03$	3,05	65	$\bar{6}02^*$	2,86	71
	020*	1,92	100	020*	1,92	100
TlCr <sub>2</sub> V <sub>3</sub> S <sub>8</sub> $C2/m$ , $a = 17,643$ , $b = 3,371$ и $c = 8,546$ Å; $\beta = 104,494^\circ$ , $Z = 2$	$\bar{4}01$	4,25	90	600	2,85	61
	002	4,14	87	003*	2,76	100
	202*	3,41	86	$\bar{6}02^*$	2,68	100
	600*	2,85	91	601	2,51	87
	$\bar{2}03$	2,84	75	$\bar{6}03$	2,29	65
	020*	1,69	100	020*	1,69	100

чатые" [ 5 ]; 2) структуры тетрагональной симметрии, также с наличием трансляции порядка  $4 \text{ \AA}$ , размер которых определяется толщиной одного анионного слоя. Список исследованных структур с их характеристиками содержит табл. 1.

Исходным материалом для кристаллографического анализа стали расчеты интенсивностей порошкограмм, сделанные: 1) только по координатам катионов (для поиска катионных упорядочений), 2) только по координатам анионов серы и 3) по координатам атомов серы и таллия. Эти интенсивности отражают степень упорядочения позиций взятых атомов соответствующими кристаллографическими плоскостями, иными словами, плотность упаковки атомов на них. Наиболее интенсивные отбирались для нахождения псевдотрансляционных подрешеток и дальнейшего анализа катионного и анионного "скелетов" структур. Параметры подрешеток должны

Т а б л и ц а 2

## Данные о катионных и анионных (с таллием) подрешетках

Соединение, количество катионов $N_k$ и анионов (с Tl) $N_a$ в ячейке	Плоскости анионных подрешеток, число узлов и позиций в ячейке	Векторные выражения и величины параметров анионной подъячейки ( $\text{\AA}$ , град.)	Плоскости катионных подрешеток, число узлов и позиций в ячейке	Векторные выражения и величины параметров катионной подъячейки ( $\text{\AA}$ , град.)
TlCu <sub>2</sub> S <sub>2</sub> thalcusite $N_k = 6$ $N_a = 6$	$\bar{1}03$ 103 020 Det = 12 6	$a_a = -1/2a + 1/6c = 2,92$ $b_a = 1/2a + 1/6c = 2,92$ $c_a = b/2 = 1,89$ $\alpha_a = \beta_a = 90$ $\gamma_a = 80,52$	004 200 020 Det = 16 8	$a_k = 1/2a = 1,89$ $b_k = -1/4c = 3,34$ $c_k = b/2 = 1,89$ $\alpha_k = \beta_k = \gamma_k = 90$
TlCu <sub>7</sub> S <sub>4</sub> $N_k = 16$ $N_a = 10$	310 $\bar{1}30$ 002 Det = 20 10	$a_a = 3/10a + 1/10b = 3,22$ $b_a = -1/10a + 3/10b = 3,22$ $c_a = c/2 = 1,92$ $\alpha_a = \beta_a = \gamma_a = 90$	130 $\bar{3}10$ 002 Det = 20 10	$a_k = 1/10a + 3/10b = 3,22$ $b_k = -3/10a + 1/10b = 3,22$ $c_k = 1/2c = 1,92$ $\alpha_k = \beta_k = \gamma_k = 90$
TlTaS <sub>3</sub> $N_k = 8$ $N_a = 16$	$\bar{2}04$ 204 020 Det = 32 16	$a_a = -1/4a + 1/8c = 2,91$ $b_a = 1/4a + 1/8c = 2,91$ $c_a = b/2 = 1,75$ $\alpha_a = \beta_a = 90$ $\gamma_a = 104,82$	103 301 020 Det = 16 8	$a_k = -1/8a + 3/8c = 5,45$ $b_k = 3/8a - 1/8c = 3,89$ $c_k = 1/2b = 1,75$ $\alpha_k = \beta_k = 90$ $\gamma_k = 129,38$
TlIn <sub>3</sub> S <sub>5</sub> $N_k = 16$ $N_a = 24$	$\bar{6}04$ 600 020 Det = 48 24	$a_a = 1/4c = 3,21$ $b_a = -1/6a - 1/4c = 3,22$ $c_a = b/2 = 1,91$ $\alpha_a = \beta_a = 90$ $\gamma_a = 116,66$	$\bar{4}04$ 202 020 Det = 32 16	$a_k = -1/8a + 1/8c = 3,63$ $b_k = 1/4a + 1/4c = 4,36$ $c_k = 1/2b = 1,91$ $\alpha_k = \beta_k = 90$ $\gamma_k = 119,02$
TlIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub> $N_k = 12$ $N_a = 18$	$\bar{6}02$ 003 020 Det = 36 18	$a_a = -1/6a = 3,18$ $b_a = 1/9a + 1/3c = 3,31$ $c_a = b/2 = 1,92$ $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ $\gamma_a = 115,6$	$\bar{6}01$ 202 020 Det = 28 14	$a_k = 1/7a - 1/7c = 3,28$ $b_k = 1/14a + 3/7c = 3,87$ $c_k = 1/2b = 1,92$ $\alpha_k = \beta_k = 90$ $\gamma_k = 105,89$
TlCr <sub>2</sub> V <sub>3</sub> S <sub>8</sub> $N_k = 12$ $N_a = 18$	$\bar{6}02$ 003 020 Det = 36 18	$a_a = -1/6a = 2,95$ $b_a = 1/9a + 1/3c = 3,03$ $c_a = b/2 = 1,87$ $\alpha_a = \beta_a = 90$ $\gamma_a = 114,46$	202 600 020 Det = 24 12	$a_k = 1/2c = 4,27$ $b_k = 1/6a - 1/6c = 3,58$ $c_k = 1/2b = 1,87$ $\alpha_k = \beta_k = 90$ $\gamma_k = 127,09$

быть порядка ближайших межатомных контактов, т.е. представляли интерес кристаллографические плоскости в интервале  $4,5 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 1,7 \text{ \AA}$ , причем нижний предел определялся тем фактом, что зеркальные плоскости симметрии в этих структурах концентрируют на себе позиции всех атомов, а межплоскостное расстояние для них при трансляциях  $\sim 4 \text{ \AA}$  равно половине этих трансляций.

В табл. 2 представлены данные по псевдотрансляционным подрешеткам для катионов и анионов с таллием. Образующие подрешетки плоскости помечены в табл. 1 звездочками. Параметры подрешеток рассчитаны по программе [8]. Проекция структур сульфидов тетрагональной и ромбической симметрии, в которых геометрия атомных позиций подчинена в суще-

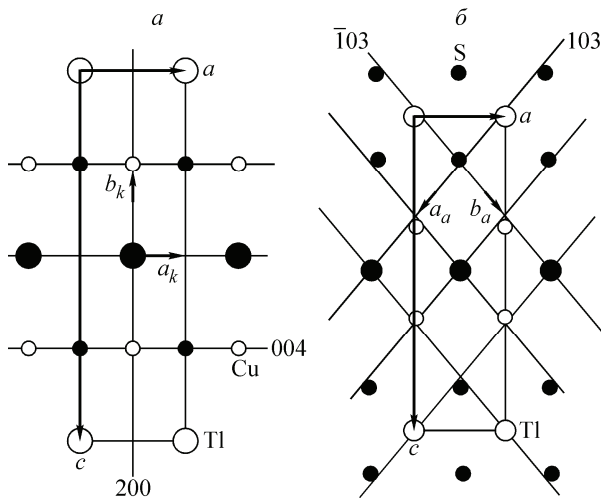


Рис. 1.  $\text{TlCu}_2\text{S}_2$ : *a* — проекция позиций катионов на плоскость  $xz$  и следы пересекающих ее "скелетных" катионных плоскостей. Здесь и далее крупные кружки Tl, мелкие — остальные катионы, на уровне чертежа — черные, на высоте  $1/2$  трансляции над чертежом — пустые, обозначены трансляции катионной подъячейки  $a_k, b_k$ ; *b* — аналогичная проекция позиций анионов с катионом  $\text{Tl}^+$

ственной степени требованиям этой симметрии, показана на рис. 1 и 2. В тетрагональных структурах катион таллия занимает частные позиции с наименьшей кратностью и тем самым уже определяет элементарную ячейку структуры. И при высокой симметрии ( $\text{TlCu}_2\text{S}_2$ , см. рис. 1, *b*) и при низкой ( $\text{TlCu}_7\text{S}_4$ , см. рис. 2, *b*) анионы  $\text{S}^{2-}$  совместно с  $\text{Tl}^+$  воспроизводят слоистые упаковки с квадратными ячейками в слоях с ребром  $\text{S—S} \sim 4 \text{ \AA}$ . С учетом же чередования пар слоев имеем несколько искаженные "модули" — объемно-центрированные ячейки для серы и таллия совместно.

Но, если  $\text{Tl}^+$ , дирижирующий в структурах, хорошо вписывается в анионную матрицу, в катионной же с мелкими  $\text{Cu}^+$  роль последних явно подчиненная. Особенно, когда их относительно много, как в  $\text{TlCu}_7\text{S}_4$  (см. рис. 2, *a*). Тем не менее упорядочение всех катионов, хотя и не такое регулярное, как у анионов, имеет место. Катионы меди здесь можно сгруппировать по парам, центры соединяющих их отрезков тяготеют в проекции к узлам подрешетки, плоскости которой имеют наибольшую относительную атомную плотность (см. табл. 2).

В ромбической структуре  $\text{TlTaS}_3$  анионная подрешетка с Tl также весьма регулярная (рис. 3, *b*), но более близкая к характерной для таблетчатых структур псевдогексагональной подрешетке [5]. Тяжелый и средний по размеру  $\text{Ta}^{5+}$  ( $r \sim 0,65 \text{ \AA}$ ) более активно, чем медь, участвует в упорядочении катионной матрицы (см. рис. 3, *a*; табл. 2). С учетом симметрично-эквивалентных плоскостей ( $h0l$ ) и ( $\bar{h}0l$ ) можно выделить набор катионных подрешеток для плоскост-

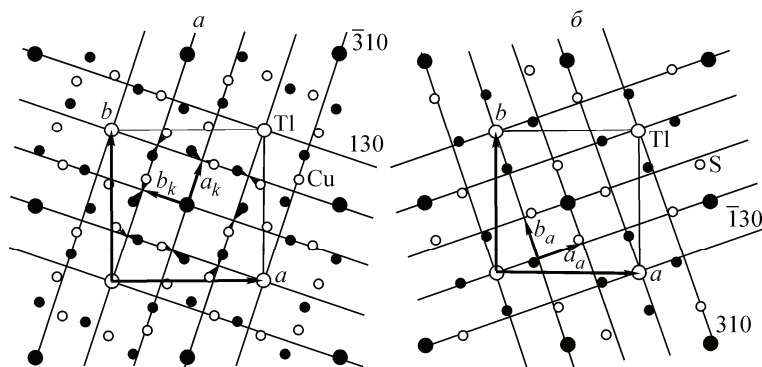
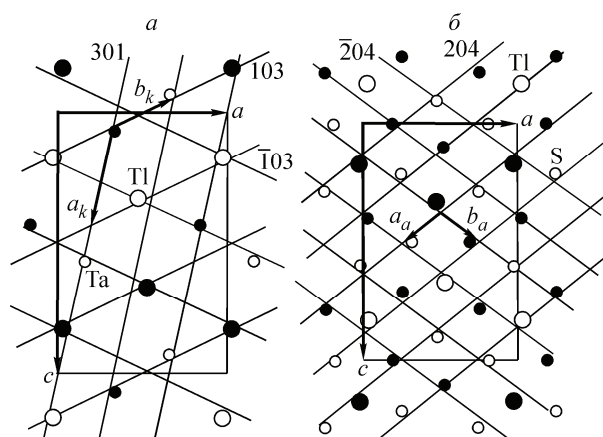


Рис. 2.  $\text{TlCu}_7\text{S}_4$ : *a* — проекция позиций катионов на плоскость  $xy$  и следы секущих проекцию "скелетных" катионных плоскостей; стрелки у катионов  $\text{Cu}^+$  (мелкие кружки) показывают их адресованность к узлам подрешетки; *b* — проекция позиций анионов с катионами  $\text{Tl}^+$

Рис. 3.  $\text{TlTaS}_3$ : *a* — проекция позиций катионов на плоскость *xz* и следы пересекающих ее "скелетных" катионных плоскостей; показана псевдотрансляционная подрешетка узлов на плоскостях (103), (301), (020); *b* — проекция позиций анионов с катионом  $\text{Tl}^+$



тей (103), ( $\bar{1}03$ ), (301), ( $\bar{3}01$ ) в комбинации с плоскостью (020). Плоскость (206) — второй порядок отражения от (103) — только подтверждает высокую степень упорядочения катионов в этом направлении (см. табл. 2).

Из структур, где катионам и анионам не удалось организовать высокую симметрию, сначала рассмотрим типичную моноклинную "таблетчатую" структуру  $\text{TlIn}_3\text{S}_5$ . И катионы, и анионы в ней образуют достаточно регулярные бездефектные подрешетки (см. табл. 2) с числом узлов для катионов  $16 \times 2 = 32$ , для анионов  $24 \times 2 = 48$  (при условии, что половина узлов должна быть вакантна из-за короткой трансляции *b*). На рис. 4 можно видеть, как эти подрешетки согласуются в рамках единой трансляционной решетки структуры. Необходимость согласования объясняет, почему трансляции *a* и *c* элементарной ячейки достаточно велики для такого, казалось бы, простого состава соединения. Но, что принципиально ново для структур с таллием, катионная и анионная подрешетки еще дополнительно сопрягаются общими в них позициями таллия, входящего в обе подрешетки. Образно говоря, эти подрешетки, кроме общих узлов трансляционной решетки, имеют еще четыре точки "точечной сварки" подрешеток на элементарную ячейку структуры.

Две оставшиеся структуры выбраны из достаточно большого числа структур с близкими габаритами элементарных ячеек для разных атомных составов [7]. Анионные подрешетки, включающие  $\text{Tl}^+$ , у них практически идентичны (рис. 5, *b*, 6, *b*) и заполнены без нарушений, если пренебречь раздвоением позиции Tl (с половинной занятостью) в  $\text{TlIn}_5\text{S}_8$  (см. рис. 5). В катионной же подрешетке этой структуры "дирижирует" средний по размеру достаточно тяжелый катион  $\text{In}^{3+}$  (см. рис. 5, *a*). Его численное превосходство и регулярное упорядочение плоскостями ( $\bar{6}01$ ), (202), (020) и заставляет, видимо, катион таллия "подтягиваться" к двум узлам катионной подрешетки, решая "буриданову проблему" статистическим раздвоением.

В структуре  $\text{TlCr}_2\text{V}_3\text{S}_8$ , где катионы Cr и V по массе уступают In почти в 2 раза,  $\text{Tl}^+$  восстановил свою определяющую роль в катионной подрешетке (см. рис. 6, *a*). Как в структуре

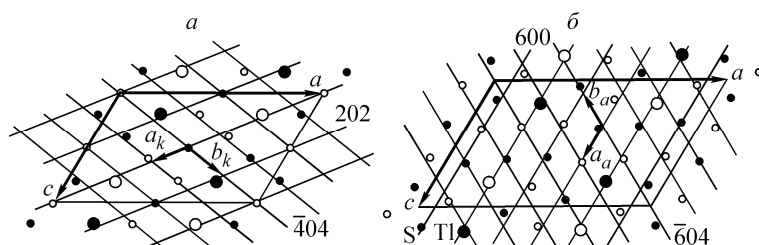


Рис. 4.  $\text{TlIn}_3\text{S}_5$ : *a* — проекция позиций катионов на плоскость *xz* и следы пересекающих ее "скелетных" катионных плоскостей, малые кружки — катионы  $\text{In}^{3+}$ ; *b* — проекция позиций анионов с катионом  $\text{Tl}^+$

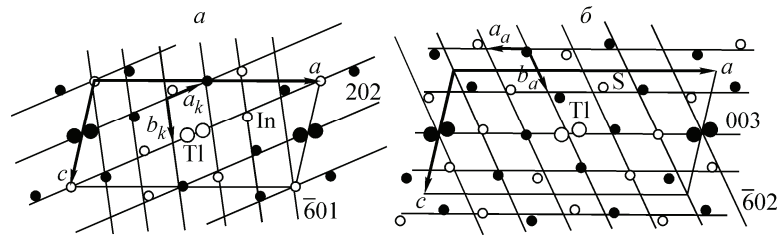


Рис. 5.  $\text{TIIn}_5\text{S}_8$ : *a* — проекция позиций катионов на плоскость  $xz$  и следы пересекающих ее "скелетных" катионных плоскостей; *b* — проекция позиций анионов с катионом  $\text{TI}^+$ . Расположенные парами большие кружки означают позиции  $\text{TI}^+$ , занятые в структуре на 50 % каждая

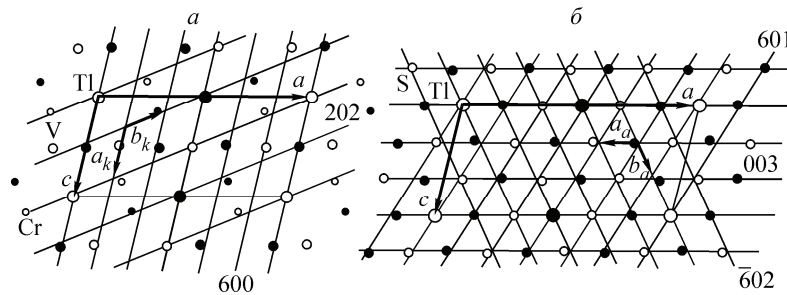


Рис. 6.  $\text{TICr}_2\text{V}_3\text{S}_8$ : *a* — проекция позиций катионов на плоскость  $xz$  и следы пересекающих ее "скелетных" катионных плоскостей; *b* — проекция позиций анионов с катионом  $\text{TI}^+$

$\text{TIIn}_3\text{S}_5$ , катионная и анионная подрешетки здесь также имеют дополнительные точки сопряжения в общих позициях  $\text{TI}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамика распределения редких элементов в природных соединениях имеет как чисто научный, так и практический интерес, особенно для потенциально экологически опасных, куда можно отнести  $\text{TI}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ . В настоящее время для ее изучения накоплен большой фактический материал по структурам твердых фаз [7], полученный, как правило, на более простых, чем природные, синтетических соединениях. Из рассмотренных выше только  $\text{TI}\text{Cu}_2\text{S}_2$  встречается в виде минерала талькусита (thalcusite). Остальные надо считать возможными стабильными формами для определенных концентраций элементов, которые могут осуществляться и в природе.

Главный вывод этой работы — катион  $\text{TI}^+$  стабилизирует регулярность анионной матрицы, в которую он входит, не внося существенных искажений. Этим объясняется его преимущественное присутствие в сульфидных минералах: по данным [2] из 47 минералов в 39 он связан с серой. В то же время для катионной матрицы он, конечно, неудобен из-за своих размеров и поэтому в природе предпочитает партнерами небольшие катионы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$  [2].

Следующим выводом работы служит независимое упорядочение в катионной и анионной матрицах, что уже было найдено ранее в других классах сульфидов [3–6]. Даже при относительно большом содержании  $\text{TI}$  в  $\text{TI}\text{TaS}_3$ , где он представляет половину состава катионной матрицы, катионный каркас упорядочен все же собственными кристаллографическими плоскостями, отличными от анионных с  $\text{TI}$ .

И, наконец, существенно отметить, что в рассмотренных структурах наблюдается общность строения, выраженная в подобии подрешеток, в первую очередь анионных, что мы трактуем как подобие "силовых каркасов" структур [6]. Возмущающим фактором, искажающим

стандартную геометрию подрешеток [ 5 ], может быть стремление к симметризации расположения катионных или анионных позиций в случае тетрагональных и ромбических структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-05-00030.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yves Moëlo, Emil Makovicky, Nadejda N. Mozgova et al.* // Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. European Journal of Mineralogy. – 2008. – **20**. – P. 7 – 46.
2. *Николаев С.М.* // Статистика современной минералогической информации. – 2009. – Новосибирск, Академическое изд-во "Гео".
3. *Борисов С.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 4. – С. 669 – 675.
4. *Borisov S.V., Podbereskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A.* // Z. Kristallogr. – 1998. – 213. – S. 253 – 258.
5. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 533 – 539.
6. *Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1000 – 1006.
7. FIZ/NIST, Inorganic Crystal Data Base, 2010-2, (Karlsruhe, National Institute of Standard and Technology, Gaitersburg).
8. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.