

УДК 548.736

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИЕ ФУНКЦИИ  
ПЛОСКОСТЕЙ СКОЛЬЗЯЩЕГО ОТРАЖЕНИЯ  
В ОРГАНИЗАЦИИ СТРОЕНИЯ РЯДА (Pb, Bi)-СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ**

**С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
E-mail: borisov@niic.nsc.ru

*Статья поступила 11 июня 2015 г.*

*Интересовавшая С.П. Габуду проблема правых и левых атомных конфигураций в живой природе имеет место и в косной материи. Специфика симметрии плоскостей скользящего отражения, облегчающая сочетания правого и левого, показана в этой работе. К сожалению, обсудить ее со Святославом Петровичем уже не дано ...*

Причины предпочтительности плоскостей скользящего отражения (glide planes) в природных кристаллах рассмотрены на основе результатов кристаллографического анализа минералов зальцбургита, эльдрагонита, изоклакеита и викингита. Плоскости скользящего отражения организуют сочетание возникающих при кристаллизации правых и левых конфигураций атомных фрагментов, способствуют равномерному распределению атомов при сложных составах, более плотной и симметричной их упаковке. Наличие в структурах близких по размерам и ориентациям катионных и анионных подрешеток создает ситуацию, аналогичную эффекту "биения" (beats) в колебательных системах, и, соответственно, модулирует интенсивности рентгеновских отражений. Прогрессирующее количество структур с заполнением отдельных атомных позиций двумя и более сортами атомов свидетельствует о стабильности геометрии соответствующих атомных подрешеток по отношению к вариациям состава. Анализ таких "скелетных" подрешеток — путь к пониманию твердофазных превращений, контактных взаимодействий, динамических процессов в минеральных ассоциациях.

DOI: 10.15372/JSC20160222

**Ключевые слова:** (Pb,Bi)-сульфиды, зальцбургит, эльдрагонит, изоклакеит, викингит, кристаллографический анализ, катионные и анионные подрешетки, плоскости скользящего отражения, эффект "биения" подрешеток.

Для кристаллографической науки факт неравномерного распределения кристаллических структур по сингониям, отражающим уровень симметрии в позициях атомов, — одна из фундаментальных и увлекательных задач. Так, для структур минералов известно, что максимальное количество их кристаллизуется в моноклинной сингонии (~34 %), затем идет ромбическая

(>20 %), а на долю как высокосимметричных (кубической, гексагональной, тригональной, тетрагональной), так и самой низкой триклинной — приходится по 7—9 % [ 1 ]\*.

При более детальном анализе оказывается, что среди моноклинных структур популярны пространственные группы симметрии  $P2_1/c$ ,  $C2/m$ ,  $C2/c$ , среди ромбических с большим отрывом лидирует  $Pnma$  [ 1 ]. Создается впечатление, что винтовые оси и плоскости скользящего отражения — "открытые" элементы симметрии — более предпочтительны в процессах кристаллизации, чем остальные операции (в  $C2/m$ , как известно, центрирующая трансляция образует "открытые" элементы, чередующиеся с титульными 2 и  $m$ ). Используя свой опыт кристаллографического анализа структур сульфидов, в том числе и весьма распространенных "таблетчатых" — с зеркальными плоскостями симметрии и перпендикулярными к ним короткими ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) трансляциями [ 2, 3 ] — мы в данной работе рассмотрим структурообразующую роль открытых операций симметрии на ряде характерных примеров.

### КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В качестве первой структуры для анализа был выбран зальцбургит  $\text{Cu}_{1,62}(\text{Pb}_{1,62}\text{Bi}_{2,38})\text{Bi}_4\text{S}_{12}$  ( $Pm\bar{c}n$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 4,0074$ ,  $b = 11,2031$ ,  $c = 11,5133 \text{ \AA}$ ), базовая структура которого была уточнена [ 4 ] в ходе исследования модулированных структур висмутит-аикинитовой серии, отдельные представители которой уже были нами рассмотрены [ 5 ].

Поскольку в предыдущих работах было установлено, что упорядочение катионов и анионов обычно происходит разными семействами кристаллографических плоскостей, интенсивности отражений для катионов и для анионов по координатам из [ 4 ] были рассчитаны, а наиболее сильные в интервале  $4,5 \geq d_{hkl} \geq 1,8 \text{ \AA}$  даны в табл. 1. Для катионов выделяются кристаллографические плоскости (0 1 3) и (0 3 1), интенсивности которых составляют более 2/3 от максимального отражения (2 0 0). Так как у данных плоскостей есть симметричные аналоги (0  $\bar{1}$  3) и (0  $\bar{3}$  1), то позиции катионов в приоритетном порядке определяются всеми четырьмя катионными подрешетками: двумя псевдотетрагональными с координатными плоскостями (0 3 1), (0  $\bar{1}$  3), (2 0 0) и (0 1 3), (0  $\bar{3}$  1), (2 0 0) — с одинаковыми размерами углов и трансляций  $a_k = 3,55$ ,  $b_k = 3,63$ ,  $c_k = 2,00 \text{ \AA}$ ,  $\gamma_k = 89,06^\circ$ , остальные углы  $90^\circ$  — но с разной их ориентацией, что видно на рис. 1, а. Две связанные симметрией псевдогексагональные подрешетки с координатными плоскостями (0 3 1), (0 1 3), (2 0 0) и (0  $\bar{3}$  1), (0  $\bar{1}$  3), (2 0 0) также с одинаковыми размерами углов и трансляций подъячек, рассчитанных по [ 6 ]:  $a'_k = 4,44$ ,  $b'_k = 4,54$ ,  $c'_k = 2,00 \text{ \AA}$ ,

Т а б л и ц а 1

*Зальцбургит. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд  $F_{hkl}$ , вычисленных по координатам всех атомов структуры  $(F_{hkl})_\Sigma$ , по координатам только катионов  $(F_{hkl})_k$ , по координатам анионов S  $(F_{hkl})_a$*

$hkl^*$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl^*$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl^*$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$
0 1 3	3,63	379	423	44	1 3 0	2,73	241	148	93	1 4 3	1,97	369	367	—
0 3 1	3,55	359	426	67	0 4 1	2,72	119	192	74	0 5 3	1,94	450	408	42
0 2 3	3,17	144	58	87	0 2 4	2,56	394	336	58	0 0 6	1,92	426	446	22
1 1 2	3,16	240	312	73	1 0 4	2,34	326	323	—	0 6 0	1,87	409	402	—
1 2 2	2,84	352	299	53	2 0 0	2,00	684	565	119					

\* Стремление к упорядочению с точки зрения господствующих ныне и правящих миром однобоких представлений бесперспективно, предпочтителен индивидуализированный хаос (эту тенденцию можно наблюдать не только в физических, но и в социальных сферах!). Кристаллография с ее идеальными трехмерными шеренгами атомов, подчиненных коллективным законам поведения, выглядит в этом плане враждебным анахронизмом, как и сообщества индивидов, ставящих волю коллектива выше индивидуальных устремлений.

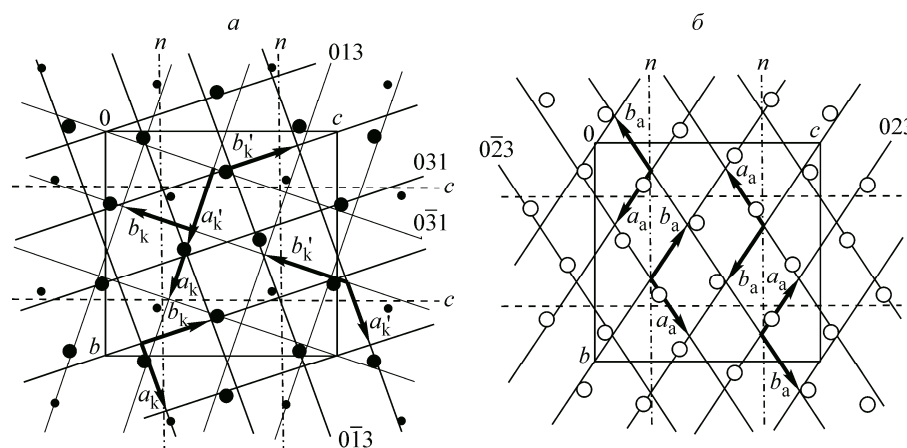


Рис. 1.  $\text{Cu}_{1,62}(\text{Pb}_{1,62}\text{Bi}_{2,38})\text{Bi}_4\text{S}_{12}$ .

Проекция позиций катионов — большие кружки (Pb, Bi) и Bi, малые Cu — на плоскость  $yz$ ; жирными и тонкими сплошными линиями показаны сечения проекции координатными плоскостями псевдотетрагональных и псевдогексагональных подрешеток с векторами их трансляций ( $a$ ), проекция позиций анионов и ее сечения координатными плоскостями подрешеток с векторами их трансляций ( $b$ ). Плоскости скользящего отражения подписаны стандартными символами

$\gamma'_k = 126,88^\circ$ ,  $\alpha'_k = \beta'_k = 90^\circ$ , дополняют картину упорядочения (см. рис. 1,  $a$ ). Псевдогексагональные имеют в объеме элементарной ячейки по 16 узлов и, поскольку вдоль короткой оси ( $c'_k = 2,00 \text{ \AA}$ ) занятый атомом узел должен чередоваться с вакантным, все 8 узлов заняты тяжелыми катионами Bi и Bi+Pb, причем пары узлов этих двух подрешеток, вопреки их разной ориентации, близки друг к другу (см. рис. 1,  $a$ ). У псевдотетрагональных подрешеток имеется по 10 доступных к заполнению узлов и по двум в каждой находятся легкие катионы меди, причем занятые ими узлы одной подрешетки находятся в центрах ячеек другой. Тяжелые же катионы заполняют остальные узлы, которые у обеих подрешеток попарно близки друг к другу.

В упорядочении позиций анионов, кроме плоскостей  $(2\ 0\ 0)$ , фиксирующих на зеркальных плоскостях центры всех атомов структуры, имеются связанные симметрией плоскости скользящего отражения — "сильные" плоскости  $(0\ 2\ 3)$  и  $(0\ \bar{2}\ 3)$ . Вместе с  $(2\ 0\ 0)$  они определяют единую анионную подрешетку с псевдогексагональными параметрами подъячейки:  $a_a = 3,40$ ,  $b_a = 3,46$ ,  $c_a = 2,00 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ ,  $\gamma_a = 111,17^\circ$  [6] (см. рис. 1,  $b$ ). В окончательном итоге структура зальцбургита, как и родственные ей структуры серии висмутинита—аикинита [5], представляет собой сочетание тетрагонализированного катионного каркаса с анионным, сохранившим мало искаженную гексагональную подрешетку, характерную для структур сульфидов [2, 3].

Структура минерала эльдрагонита  $\text{Cu}_6\text{BiSe}_4(\text{Se}_2)$  ( $Pm\bar{c}n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 4,0341$ ,  $b = 27,056$ ,  $c = 9,5559 \text{ \AA}$  [7]), обладающая теми же элементами симметрии, что и зальцбургит, стала следующей в нашем исследовании. Характеристика ее катионных и анионных кристаллографических плоскостей приведена в табл. 2. Катионный состав существенно изменен в сторону "легких" катионов меди, а анионный, наоборот, представлен более массивными атомами селена. В результате — по сравнению с зальцбургитом — функции катионов и анионов отчасти поменялись местами: анионы образуют псевдотетрагональную подрешетку на связанных симметрией плоскостях  $(0\ 6\ 2)$  и  $(0\ \bar{6}\ 2)$  в совокупности с плоскостями зеркальной симметрии  $(2\ 0\ 0)$ :  $a_a = 3,28$ ,  $b_a = 3,28$ ,  $c_a = 2,02 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ ,  $\gamma_a = 86,69^\circ$  [6] (рис. 2,  $b$ ). Кроме этой, наиболее выраженной, можно упомянуть еще о двух псевдогексагональных подрешетках — связанных симметрией скользящего отражения — на координатных плоскостях  $(0\ 6\ 2)$ ,  $(0\ \bar{9}\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  и  $(0\ 6\ \bar{2})$ ,  $(0\ 9\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  с одинаковыми параметрами:  $a'_a = 3,76$ ,  $b'_a = 3,28$ ,  $c'_a = 2,02 \text{ \AA}$ ,  $\alpha'_a = \beta'_a = 90^\circ$ ,  $\gamma'_a = 119,19^\circ$ . Все анионные подрешетки имеют в объеме элементарной ячейки по 48 узлов, что означает полное заполнение атомами доступных 24-х.

Эльдрагонит. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд  $F_{hkl}$ , вычисленных по координатам всех атомов структуры  $(F_{hkl})_{\Sigma}$ , по координатам только катионов  $(F_{hkl})_k$ , по координатам анионов S  $(F_{hkl})_a$

$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$
0 8 0	3,38	290	452	161	1 1 2	3,06	236	101	338	1 1 0 2	2,03	443	267	174
0 6 2	3,28	244	116	360	0 3 3	3,00	258	—	303	1 2 4	2,03	484	354	130
1 4 1	3,26	—	201	313	0 9 1	2,87	471	174	297	2 0 0	2,02	1392	791	602
1 5 0	3,23	196	—	295	1 7 0	2,79	348	—	255	1 5 4	1,92	514	281	232
0 2 3	3,10	272	410	138	0 5 3	2,74	488	244	244	1 1 3 0	1,85	612	265	347
1 0 2	3,08	609	606	—	1 8 2	2,28	481	453	—	1 1 0 3	1,84	482	100	382

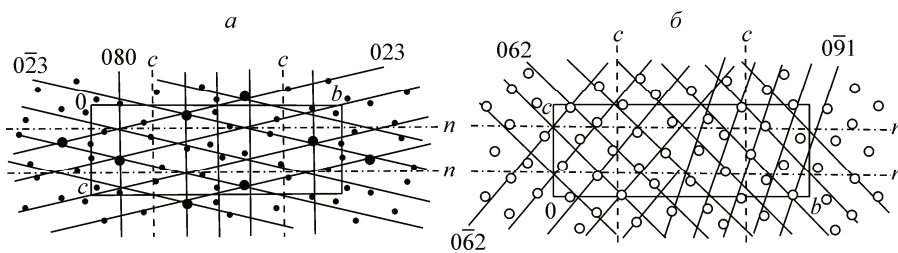


Рис. 2.  $\text{Cu}_6\text{BiSe}_4(\text{Se}_2)$ .

Проекция позиций катионов на плоскость  $yz$  и ее сечения координатными плоскостями двух подрешеток:  $(080)/(0\bar{2}3)$  и  $(080)/(023)$  (а); проекция позиций анионов и ее сечения координатными плоскостями  $(062)/(0\bar{6}2)$  псевдотетрагональной подрешетки (левая половина проекции) и плоскостями  $(062)/(0\bar{9}1)$  одной из псевдогексагональных подрешеток (правая половина проекции) (б)

Катионная подрешетка на плоскостях  $(0\ 8\ 0)$ ,  $(0\ \bar{2}\ 3)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  — как и ей эквивалентная на плоскостях  $(0\ 8\ 0)$ ,  $(0\ 2\ 3)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  — менее регулярна (см. рис. 2, а) с параметрами подъячейки:  $a_k = 3,47$ ,  $b_k = 3,19$ ,  $c_k = 2,02\ \text{\AA}$ ,  $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$ ,  $\gamma_k = 103,25^\circ$  [6]. Рис. 2, а показывает, что только позиции тяжелого Bi четко фиксированы в узлах обеих подрешеток.

Ромбическая структура изоклакеита  $\text{Cu}_{2,6}\text{Fe}_{1,4}\text{Ag}_{0,9}\text{Pb}_{53,8}\text{Bi}_{22,6}\text{Sb}_{14,8}\text{S}_{114}$  ( $Pnmm$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 34,221$ ,  $b = 37,933$ ,  $c = 4,063\ \text{\AA}$  [8]) была взята для анализа в связи с большими параметрами и, соответственно, со сложным катионным составом. Характеристики наиболее плотно упакованных катионами и анионами кристаллографических плоскостей представлены в табл. 3. И у катионов, и у анионов выделяется плоскость  $(10\ 0\ 0)$ , но поскольку полная интенсивность равна разности  $F_k - F_a$ , катионные и анионные плоскости рассеивают в противофазе, т.е. смещены на  $1/2d_{10,00}$ . Катионы в структуре упорядочены двумя симметрично связанными подрешетками на плоскостях  $(10\ 0\ 0)$ ,  $(6\ 9\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$  и  $(10\ 0\ 0)$ ,  $(\bar{6}\ 9\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$  с параметрами ячейки:  $a_k = 4,24$ ,  $b_k = 4,22$ ,  $c_k = 2,04\ \text{\AA}$ ,  $\gamma_k = 126,62^\circ$ ,  $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$ , а также единственной подрешеткой на связанных симмет-

Изоклакеит. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд  $F_{hkl}$ , вычисленных по координатам всех атомов структуры  $(F_{hkl})_{\Sigma}$ , по координатам только катионов  $(F_{hkl})_k$ , по координатам анионов S  $(F_{hkl})_a$

$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$
10 0 0	3,41	4711	5460	750	7 10 0	3,00	1800	1180	619	0 15 1	2,15	3886	3439	447
6 9 0	3,39	2963	3329	366	12 0 0	2,85	1825	1312	514	0 18 0	2,11	2475	2237	238
11 1 0	3,10	—	—	504	9 0 1	2,78	—	—	635	0 0 2	2,03	6935	5794	1141

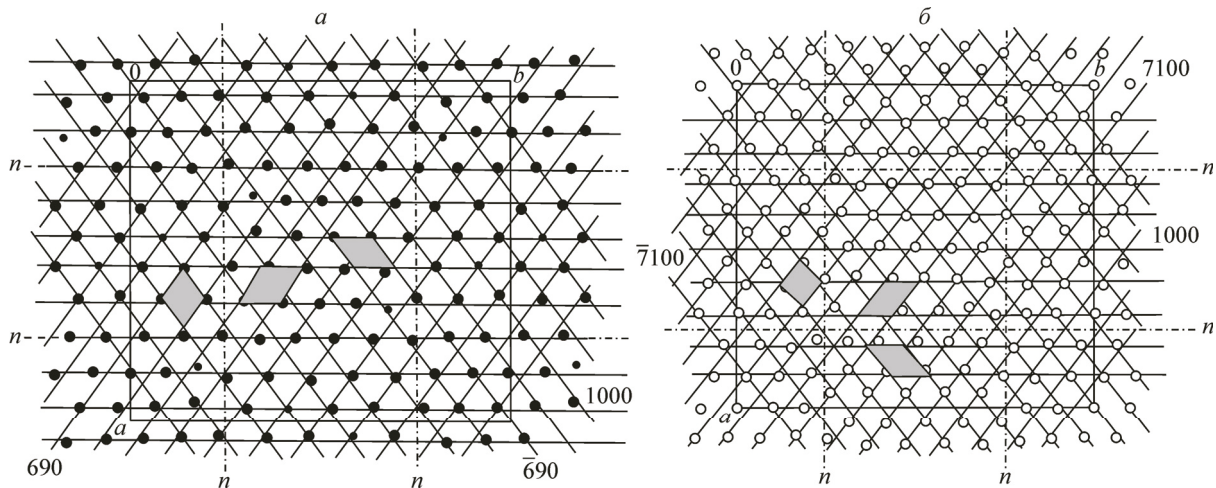


Рис. 3. Изоклакеит  $Cu_{2,6}Fe_{1,4}Ag_{0,9}Pb_{53,8}Bi_{22,6}Sb_{14,8}S_{114}$ .

Проекция позиций катионов на плоскость  $xy$  и ее сечения координатными плоскостями трех подрешеток, основания подъячеек которых зачернены, (Cu, Fe)-катион малый кружок (а); проекция позиций анионов на плоскость  $xy$  и ее сечения координатными плоскостями трех подрешеток (б)

рией плоскостях  $(6\ 9\ 0)$ ,  $(\bar{6}\ 9\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$  с параметрами подъячейки:  $a'_k = 3,54$ ,  $b'_k = 3,54$ ,  $c'_k = 2,04\ \text{Å}$ ,  $\gamma'_k = 106,76^\circ$ ,  $\alpha'_k = \beta'_k = 90^\circ$ . На рис. 3, а основания этих подъячеек выделены. Заметим, что у первых двух подъячеек в объеме элементарной ячейки 90 доступных к заполнению узлов  $(1/2\det\{10\ 0\ 0/6\ 9\ 0/0\ 0\ 2\})$ , у третьей 108, а катионных позиций в структуре по данным [ 8 ] 96, из них 4 для (Cu+Fe).

Анионные позиции в структуре в максимальной степени упорядочены двумя симметрично связанными подрешетками на плоскостях  $(10\ 0\ 0)$ ,  $(7\ 10\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$  и  $(10\ 0\ 0)$ ,  $(\bar{7}\ 10\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$  с параметрами подъячеек:  $a_a = 4,32$ ,  $b_a = 3,80$ ,  $c_a = 2,04\ \text{Å}$ ,  $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ ,  $\gamma_a = 128^\circ$  и одной подрешеткой на плоскостях  $(7\ 10\ 0)$ ,  $(\bar{7}\ 10\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$  с параметрами подъячейки:  $a'_a = 3,09$ ,  $b'_a = 3,09$ ,  $c'_a = 2,04\ \text{Å}$ ,  $\alpha'_a = \beta'_a = 90^\circ$ ,  $\gamma'_a = 104,07^\circ$  [ 6 ]. На рис. 3, б основания этих подъячеек также выделены, причем у первых двух по 100 доступных к заполнению узлов, у третьей 140, анионов же в ячейке 114.

Таким образом, в структуре изоклакеита все атомы фиксированы на зеркальных плоскостях симметрии  $(0\ 0\ 2)$ , на смещенных относительно друг друга катионных и анионных плоскостях  $(10\ 0\ 0)$  и на близких по ориентации, но все же различных катионных  $(6\ 9\ 0)$  и анионных  $(7\ 10\ 0)$ . Степень соответствия позиций атомов и узлов подрешеток можно оценить по рис. 3, а и б.

Чтобы оценить, как повлияли на согласование катионных и анионных "скелетных" подрешеток ортогональность и ромбическая симметрия, последней в нашем анализе присутствует моноклинная структура минерала викингита  $(Bi_{1,49}Ag_{0,51})_4(Pb_{0,22}Bi_{0,40}Ag_{0,38})_4Pb_{10}Bi_4S_{30}$  ( $C2/m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 13,598$ ,  $b = 4,112$ ,  $c = 25,249\ \text{Å}$ ,  $\beta = 95,59^\circ$  [ 9 ]). В табл. 4 приведены данные о катионных

Т а б л и ц а 4

Викингит. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд  $F_{hkl}$ , вычисленных по координатам всех атомов структуры  $(F_{hkl})_\Sigma$ , по координатам только катионов  $(F_{hkl})_k$ , по координатам анионов S  $(F_{hkl})_a$

$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$
2 0 6	3,42	1412	1585	173	2 0 7	3,05	513	—	235	$\bar{5}\ \bar{1}\ 6$	2,06	1198	1045	154
$\bar{1}\ 1\ 4$	3,38	983	1203	220	$\bar{2}\ 0\ 8$	2,96	1055	735	321	6 0 4	2,06	1259	1049	209
$\bar{4}\ 0\ 2$	3,35	896	1112	215	3 1 2	2,91	1300	1098	202	0 2 0	2,06	1922	1620	302
$\bar{2}\ 0\ 7$	3,31	1310	1380	70	1 1 10	2,09	1198	1038	161	0 0 13	1,93	1317	1389	71



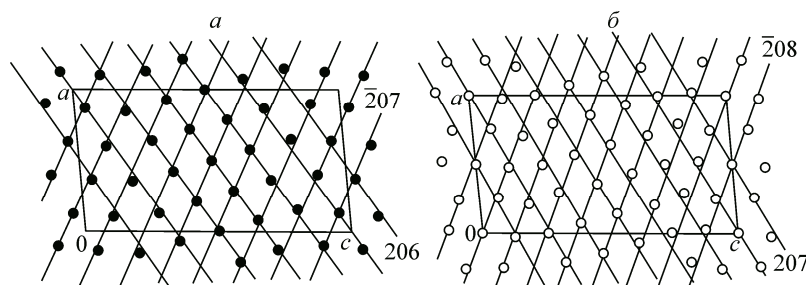


Рис. 4. Викингит  $(\text{Bi}_{1,49}\text{Ag}_{0,51})_4(\text{Pb}_{0,22}\text{Bi}_{0,40}\text{Ag}_{0,38})_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_4\text{S}_{30}$ . Проекция позиций катионов на плоскость  $xz$  и ее сечения координатными плоскостями  $(206)$ ,  $(20\bar{7})$  катионной подрешетки (а); проекция позиций анионов на плоскость  $xz$  и ее сечения координатными плоскостями  $(207)$ ,  $(20\bar{8})$  анионной подрешетки (б)

и анионных плоскостях с наибольшей плотностью заполнения. По данным [9] значительная часть позиций в катионной матрице занята двумя или даже тремя сортами катионов, что отражено в записи формулы этого соединения. Катионная подрешетка на плоскостях  $(206)$ ,  $(20\bar{7})$ ,  $(020)$  в объеме элементарной ячейки имеет 26 доступных к заполнению позиций и все они заняты (рис. 4, а). Параметры катионной подъячейки по [6]:  $a_k = 3,98$ ,  $b_k = 3,85$ ,  $c_k = 2,06$  Å;  $\gamma_k = 120,74$ ,  $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$  — близки к идеальной гексагональной. Анионная подрешетка на наиболее заселенных плоскостях  $(207)$ ,  $(20\bar{8})$ ,  $(020)$  имеет в объеме элементарной ячейки 30 доступных к заполнению узлов и все они заняты анионами (см. рис. 4, б). Размеры ее подъячейки по [6]:  $a_a = 3,85$ ,  $b_a = 3,73$ ,  $c_a = 2,06$  Å,  $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ ,  $\gamma_a = 127,52^\circ$ . Как и в предыдущих случаях, катионные и анионные подрешетки образованы близкими по ориентации семействами кристаллографических плоскостей. В структуре они наложены друг на друга со смещением, образуя области, где узлы двух подрешеток близки друг к другу, и области с их расхождением — хорошо известный эффект "биений" в колебательных системах (рис. 5, а). Следствием этого оказывается вариация координаций катионов анионами. В частности в структуре викингита в участках элементарной ячейки, где катионные и анионные "скелетные" плоскости близки — реализуется октаэдрическая (или "полуоктаэдрическая") координация, а где плоскости расходятся — тригональнопризматическая (с дополнительными "шапочками" на боковых гранях) (см. рис. 5, б). Таким образом, имеет место факт кардинального влияния эффектов упорядочения (осуществления дальнего порядка) на кристаллохимические параметры.

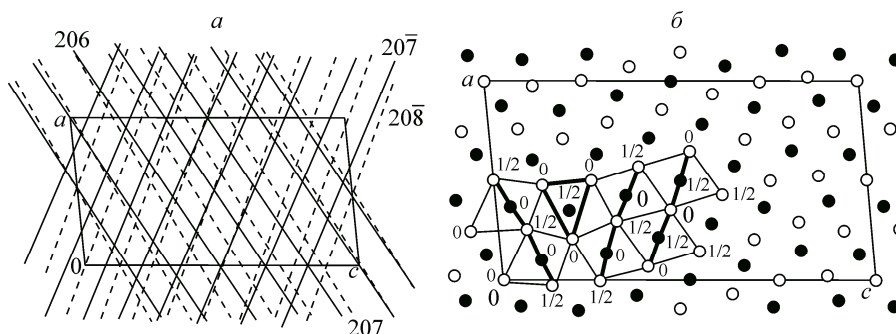


Рис. 5. Викингит.

Сплошные линии — катионная подрешетка, образованная пересечениями плоскостей  $(206)$ ,  $(207)$ ,  $(020)$  в проекции на плоскость  $xz$ ; штриховые линии — анионная подрешетка, образованная пересечениями плоскостей  $(207)$ ,  $(20\bar{8})$ ,  $(020)$  в проекции на плоскость  $xz$  (а); проекция позиций всех атомов на плоскость  $xz$ ; в независимой части ячейки ребра S—S координационных полиэдров, лежащих в плоскости проекции, показаны жирными линиями, цифрами обозначены  $y$ -координаты атомов (б)

Как уже было показано ранее [2, 3], в "таблетчатых" структурах сульфидов за счет вакантных узлов в катионных и анионных подрешетках, которых в них ровно половина от общего числа, имеется возможность разных вариантов размещения атомов, чтобы: или создать более приемлемое координационное окружение, или повысить симметрию структуры (например, микродвойникование в структурах лиллианита и хейровскиита [3, 10]). В структуре викингита анионы создали призматическое окружение для одного из катионов, образовав на зеркальных плоскостях треугольник из близлежащих анионов серы (см. рис. 5, б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные структуры подтвердили ранее установленные факты независимого упорядочения катионов и анионов собственными подрешетками и конечно сам феномен псевдотрансляционных упорядочений в кристаллических структурах при самых разнообразных атомных составах [3, 10]. Излюбленные же природой плоскости скользящего отражения на первый взгляд как будто затрудняют процесс упорядочения атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей, так как вводят дополнительные плоскости (в том случае, если нет доминирующих систем из плоскостей, связанных этой симметрией). Но здесь надо иметь в виду, что плоскости скользящего отражения, как и зеркальные, связывают правые и левые конфигурации атомов, которые в неживой природе имеют равную вероятность появления. При спонтанном процессе начала кристаллизации они возникают обе, и задача создания дальнего порядка требует их "когерентного" согласования [11]. Оно и происходит посредством стыковки правых и левых слоев с определенным сдвигом, что, конечно, являет собой менее жесткое условие, чем требование зеркального отражения. В частности, операция отражения со сдвигом может обеспечить более плотную общую упаковку, особенно в тех случаях, когда атомы в структуре сильно различаются, например, по объему, заряду или массе. Плоскости скользящего отражения могут распределять их более равномерно, увеличивая размеры элементарных ячеек (см. рис. 2, а). Они также снижают точечную симметрию и количество частных позиций.

Еще одно наблюдение связано с тем, что формальное разделение структур по сингониям имеет и фундаментальную энергетическую основу. За ортогональность элементарных ячеек, порожденную комплексом элементов симметрии (в наших примерах с участием "открытых" элементов симметрии — плоскостей  $n$  и  $c$ ) обычно приходится платить дублированием подрешеток и, соответственно, снижением регулярности конфигураций атомов, вынужденной удовлетворять и тем, и другим. Однако эти плоскости, как и зеркальные, снижают число степеней свободы структуры, обеспечивая более низкий уровень ее энергии. Так что структура викингита, демонстрируя почти идеальное следование позиций атомов узлам соответствующих подрешеток, будет проигрывать ромбическим из-за обусловленного составом увеличения числа базисных атомов на единицу объема, т.е. относительного увеличения числа степеней свободы [12].

Заслуживает внимания показанный на структуре викингита, но отмеченный ранее и в других структурах [2] феномен "биений" (beats) катионных и анионных подрешеток. В идеальных для сульфидов структурах — структурных типах сфалерита ZnS и PbS (NaCl) — из-за высокой симметрии катионные и анионные подрешетки образуются одинаковыми координатными системами кристаллографических плоскостей, но сдвинутыми по фазе по отношению друг к другу. При небольших отклонениях от 1 в соотношениях катион/анион это несоответствие может компенсироваться появлением вакансий или пар атомов в одном узле, но с сохранением максимально возможной симметрии [2, 13]. В структурах изоклакеита и викингита уже при небольших отклонениях соотношений катион/анион от 1 и катионы, и анионы формируют подрешетки на разных, но близких по ориентации и значениях  $d_{hkl}$  системах плоскостей, имея одну общую, совпадающую с зеркальными плоскостями симметрии. Феномен биений как некоторую особую периодичность в распределении массы и электронной плотности можно, видимо, рассматривать как функцию, модулирующую весь массив рентгеновских отражений. Имеет смысл рассмотреть ее проявления в других свойствах и во взаимодействиях с внешними факторами у таких структур.

Наконец, отметим участвовавшие в последнее время факты заполнения катионных позиций несколькими (до трех) сортами атомов: у викингита это  $\text{Vi}$  с  $\text{Ag}$  почти поровну в одной и  $\text{Pb}$ ,  $\text{Vi}$ ,  $\text{Ag}$  — в другой, у зальцбургита в одной из позиций —  $\text{Vi}$  и  $\text{Pb}$ , у изоклакеита подавляющее большинство позиций заполнено смесью этих атомов, а медь смешана с железом [8]. Можно полагать, что и в ранее расшифрованных структурах такое явление имело место, но в то время процедура расшифровки методически не могла это обнаружить и подтвердить. Факты переменного состава свидетельствуют о динамических процессах в минералогических ассоциациях, о размытости границ между минеральными видами и о стабильности пространственных форм (а именно геометрий катионных и анионных подъячеек в случае сульфидов), в которые конкретное атомное содержание может быть вложено в разных пропорциях. Кристаллографический анализ — объективный метод исследования этих явлений.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 13-05-00030.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев С.М. Статистика современной минералогической информации. — Новосибирск: Изд-во СО РАН "ГЕО", 2009.
2. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2014. — **55**, Прилож. 1. — С. S48 — S68.
3. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Russ. Chem. Rev. — 2015. — **84**, N 6. — P. 393 — 421.
4. Petříček V., Makovický E. // Can. Mineral. — 2006. — **44**. — P. 189 — 206.
5. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — (в печати).
6. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. — 2011. — **56**. — С. 1013 — 1018.
7. Paar W.H., Cooper M.A., Moelo Y. et al. // Can. Mineral. — 2012. — **50**. — P. 281 — 294.
8. Armbruster T., Hummel W. // Am. Mineral. — 1987. — **72**. — P. 821 — 831.
9. Makovický E., Mumme W.G., Madsen I.C. // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte 1992. — 1992. — S. 454 — 468.
10. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2014. — **55**, № 3. — С. 500 — 504.
12. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. — 1995. — **36**, № 6. — С. 1156 — 1157.
13. Atuchin V.V., Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // J. Chem. Crystallogr. — 2013. — **43**. — P. 488 — 492.