

УДК 548.736

**УТОЧНЕНИЕ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ  
Sb-СОДЕРЖАЩЕГО ЛАФФИТТИТА  $\text{AgHg}(\text{As},\text{Sb})\text{S}_3$  ИЗ ЧАУВАЯ (КИРГИЗИЯ)**© 2010 Н.В. Первухина<sup>1\*</sup>, С.В. Борисов<sup>1</sup>, С.А. Магарилл<sup>1</sup>, В.И. Васильев<sup>2</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 18 июня 2009 г.

Проведено уточнение кристаллической структуры минерала лаффиттита  $\text{AgHg}(\text{As},\text{Sb})\text{S}_3$  из месторождения Чаувай (Киргизия), содержавшего около 10 % атомов Sb в позиции  $\text{As}^{3+}$  (пр. гр.  $Aa$ ,  $a = 7,7560(3)$ ,  $b = 11,3340(4)$ ,  $c = 6,6650(3)$  Å,  $\beta = 115,233(4)^\circ$ ,  $V = 529,99(4)$  Å<sup>3</sup>,  $d = 6,078$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 0,0229$ ). Кристаллографическим анализом показано наличие в структуре весьма регулярных катионных и анионных кубических гранецентрированных подрешеток, подтверждающих принадлежность структуры к структурному типу PbS. Отклонение от присущей этому типу октаэдрической координации катионов связано в основном с асимметричным взаимным смещением катионных и анионных матриц.

**Ключевые слова:** Sb-лаффиттит, сульфосоли, структурный тип PbS, кристаллография катионных и анионных матриц.

Природная сульфосоли минерал лаффиттит  $\text{AgHgAsS}_3$  [ 1 ], впервые найденный в 1974 г. в Высоких Альпах, был обнаружен также в ассоциации с гетчеллитом (месторождение Гетчелл, Невада) и структурно изучен на природных и синтетических образцах [ 2 ]. В [ 1 ] минерал был охарактеризован как моноклинный, псевдоромбический с симметрией  $B2_1/c$ ,  $a = 11,484$ ,  $b = 14,020$ ,  $c = 6,388$  Å,  $\beta = 90,0^\circ$ ,  $Z = 8$ , а в [ 2 ] — как моноклинный  $Aa$ ,  $a = 7,732$ ,  $b = 11,285$ ,  $c = 6,643$  Å,  $\beta = 115,16^\circ$ ,  $Z = 4$  без объяснения расхождений с предыдущей информацией. Анализ дифракционной картины лаффиттита установил наличие в структуре гранецентрированной псевдокубической подрешетки, что подтвердилось в процессе определения структуры и дало основание причислить ее к структурному типу PbS [ 2 ].

В 1986 г. было сообщено о находке лаффиттита в месторождении Чаувай (Южная Киргизия) [ 3 ], причем в составе указано на присутствие сурьмы — около 6 ат.% в позиции мышьяка. Порошкограмма образца была индцирована в параметрах моноклинной псевдоромбической элементарной ячейки в соответствии с [ 1 ].

Имеющиеся у нас образцы лаффиттита из месторождения Чаувай позволили уточнить его состав и кристаллическую структуру на современном методическом уровне.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

С помощью микронзонда JXA-8100 при ускоряющем напряжении 20 кВ определен состав лаффиттита. В качестве эталонов использовали синтетические: красная  $\text{HgS}$  ( $\text{SK}_\alpha$ ,  $\text{HgM}_\alpha$ ),  $\text{CuSbS}_2$  ( $\text{SbL}_\alpha$ ),  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  ( $\text{AgL}_\alpha$ ),  $\text{CsI}$  ( $\text{AsK}_\alpha$ ). Эмпирическая формула лаффиттита рассчитана на

\* E-mail: pervukh@niic.nsc.ru

основе шести микронзондовых анализов при  $Z = 4$ : Hg<sub>1,07</sub>Ag<sub>1,15</sub>(As<sub>0,972</sub>Sb<sub>0,128</sub>)<sub>1,1</sub>S<sub>3</sub>. В табл. 1 приведены результаты анализов состава минерала.

Рентгеноструктурный анализ соединения проводился на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD детектором [4]. Дифракционные данные получены по стандартной методике при 293 К (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор,  $\phi$ -сканирование). Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов. Структура соединения расшифрована прямым методом [5] и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELX-97 [6]. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 2, окончательные координаты атомов и основные длины связей и валентные углы — в табл. 3 и 4 соответственно.

#### ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фрагмент структуры лаффиттита на плоскости (001) показан на рис. 1. Координационное окружение атомов Ag, Hg и As в структуре лаффиттита характерно для структур известных

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для лаффиттита

Формула соединения	AgAs <sub>0,88</sub> HgS <sub>3</sub> Sb <sub>0,12</sub>
Молекулярный вес	484,95
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Aa</i>
<i>a, b, c</i> , Å	7,7560(3), 11,3340(4), 6,6650(3)
$\beta$ , град.	115,233(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	529,99(4)
<i>Z</i>	4
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	6,078
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	39,693
<i>F</i> (000)	840
Размер кристалла, мм	0,05×0,04×0,04
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	3,60—36,34
Диапазон <i>h, k, l</i>	$-12 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 18, -11 \leq l \leq 9$
Число измер. / независ. рефлексов	3144 / 1806 ( $R_{\text{int}} = 0,0221$ )
Полнота сбора данных по $\theta = 36,34^\circ$	99,6 %
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Число рефлексов / огр. / параметров	1806 / 0 / 55
<i>S</i> -фактор по $F^2$	0,402
<i>R</i> -фактор по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0229, wR_2 = 0,0538$
<i>R</i> -фактор (все данные)	$R_1 = 0,0262, wR_2 = 0,0574$
Параметр абсолютности структуры	0,954(8)
Max и min остаточной эл. плотности, е/Å <sup>3</sup>	1,179 и -1,571

Т а б л и ц а 1

Микронзондовые анализы лаффиттита (мас.%)

Элемент	I	II	III	IV	V	VI	Среднее
Hg	40,70	39,71	41,12	41,33	41,09	41,13	40,85
Ag	22,88	23,37	23,82	23,39	23,39	24,41	23,54
As	13,26	14,12	13,43	13,95	13,65	14,47	13,81
Sb	3,48	3,27	3,49	2,77	3,08	1,68	2,96
S	17,89	18,10	18,39	18,35	17,98	18,43	18,19
$\Sigma$	98,21	98,57	100,25	99,79	99,19	100,12	99,35

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2$ ) для лаффиттита

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	ФЗП	$U_{\text{экв}}^*$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	ФЗП	$U_{\text{экв}}^*$
Ag	0,2500	0,02131(6)	0,0000	1,0	0,0300(2)	S(1)	0,4217(3)	0,0089(1)	0,4328(3)	1,0	0,0153(3)
Hg	0,7897(1)	0,31679(3)	0,0313(1)	1,0	0,0268(1)	S(2)	0,9846(3)	0,2857(1)	0,4703(3)	1,0	0,0144(2)
As	0,2871(2)	0,35167(5)	0,0218(1)	0,929(7)	0,0137(2)	S(3)	0,4377(3)	0,3711(1)	0,3964(3)	1,0	0,0157(3)
Sb	0,2871(2)	0,35167(5)	0,0218(2)	0,071(7)	0,0137(2)						

$$U_{\text{экв}}^* = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

сульфосолей [2]. Ближайшее окружение атома As составляют три атома S, расстояния As—S лежат в интервале 2,268(2)—2,310(2) Å, следующие атомы S находятся на расстояниях 3,074—3,534 Å. Координационное окружение атома Ag (3+1) составляют три атома S на расстояниях 2,520(2)—2,615(2) Å и один атом S на расстоянии 2,906(2) Å. Атом Hg имеет искаженно-тетраэдрическое окружение из атомов S, расстояния Hg—S равны 2,440(2)—2,746(2) Å. Атомы Hg, Ag, As и S образуют шестичленные неплоские кольца состава AgHgAsS<sub>3</sub>, связанные ребрами с образованием слоев вдоль (100). Структура лаффиттита близка к структурному типу PbS. Координаты базисных атомов и межатомные расстояния в структуре Sb-содержащего лаффиттита (данная работа) и в [2] различаются незначительно. Некоторое увеличение расстояний (As,Sb)—S (см. табл. 4) связано с присутствием в позиции As<sup>3+</sup> около 10 % более крупного катиона Sb<sup>3+</sup>.

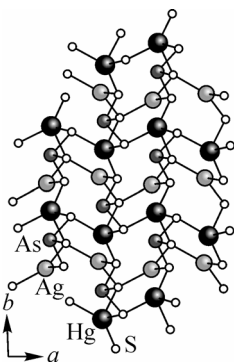


Рис. 1. Фрагмент структуры лаффиттита

Существующее в литературе разногласие в определении параметров элементарной ячейки лаффиттита объясняется разным выбором координатных осей. На рис. 2 даны три проекции моноклинной ячейки в установке *Aa* [2]. Показана связь с параметрами установки [1] (псевдоромбическая ячейка ( $a_p, b_p, c_p$ )), а также возможный выбор псевдогексагональной ячейки с матрицей перехода  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  и параметрами  $a_F = b_F = 6,574$ ,  $c_F = 14,04$  Å,  $\gamma = 119,1^\circ$ . На проекциях показаны также трансляции псевдокубической *F*-подъячейки, установленные в [2] —  $a_F, b_F, c_F$ .

Т а б л и ц а 4

Основные межатомные расстояния  $d$  (Å) и углы  $\omega$  (град.) для лаффиттита

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Ag—S(3)#1	2,520(2)	Hg—S(2)	2,683(2)	S(3)#1—Ag—S(3)#2	148,02(8)	S(2)#2—Hg—S(2)	99,77(5)
Ag—S(3)#2	2,531(2)	Hg—S(3)#3	2,746(2)	S(3)#1—Ag—S(1)	100,59(6)	S(1)#3—Hg—S(3)#3	104,97(5)
Ag—S(1)	2,615(2)	As—S(1)#4	2,268(2)	S(3)#2—Ag—S(1)	107,75(6)	S(2)#2—Hg—S(3)#3	94,87(5)
Ag—S(2)#2	2,906(2)	As—S(3)	2,272(2)	S(3)#1—Ag—S(2)#2	92,21(5)	S(2)—Hg—S(3)#3	97,78(5)
Hg—S(1)#3	2,440(2)	As—S(2)#2	2,310(2)	S(3)#2—Ag—S(2)#2	99,96(5)	S(1)#4—As—S(3)	97,64(7)
Hg—S(2)#2	2,509(2)			S(1)—Ag—S(2)#2	94,39(5)	S(1)#4—As—S(2)#2	94,72(7)
				S(1)#3—Hg—S(2)#2	143,70(6)	S(3)—As—S(2)#2	99,55(8)
				S(1)#3—Hg—S(2)	107,10(6)		

Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1  $x, y-1/2, z-1/2$ , #2  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ , #3  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ , #4  $x, y+1/2, z-1/2$ .

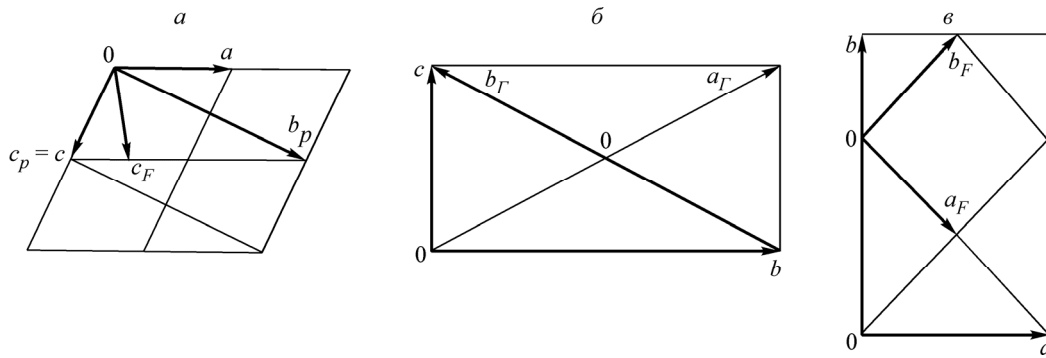


Рис. 2. Соотношения параметров псевдоромбической (р, [1]), псевдогексагональной ( $\Gamma$ ) и кубической ( $F$ )  $F$ -подъязычки [2] на трех проекциях моноклинной элементарной ячейки лаффиттита ( $a, b, c$ )

Следует отметить, что при переходе от ячейки в пространственной группе  $Aa$  к псевдоромбической должна получиться гранецентрированная  $F$ -ячейка, а не ячейка  $B$ , как это указано в [1] и затем продублировано в работе [3]. В связи с этим часть отражений порошкограмм в [1, 3] проиндексирована неверно. Еще одно следствие наличия кубической  $F$ -подъязычки — псевдопериод  $b' = b/3$ , поскольку период  $b$  представляет собой  $1\frac{1}{2}$  диагонали грани этой  $F$ -подъязычки.

Для разрешения очевидного противоречия в описании структуры в [2] — сверхструктура типа  $\text{PbS}$ , где в идеале и катионы, и анионы должны быть в октаэдрическом взаимном окружении — а в действительности эти окружения максимум тетраэдрические [7], была исследована геометрия катионных и анионных матриц методом КАП-ПЛАТС [8].

В табл. 5 даны относительные (нормированные на единицу) плотности заполнения атомами для наиболее заселенных кристаллографических плоскостей  $\rho$ , их фазы  $\varphi$  и индексы в псевдотрансляционной  $F$ -кубической подъязычке —  $h_F k_F l_F$ . Анализ таблицы и расположения атомов показывает, что все характерные для  $F$ -подъязычки плоскости  $\{111\}$  весьма близки по плотности к единице и по геометрии — к идеальным сеткам  $3^6$  как в катионной, так и в анионной матрицах (рис. 3, а, б). Однако относительное смещение катионной и анионной матриц заметно отличается от идеального сдвига их плоскостей  $\{111\}$  на половину  $d_{111}$  (или по фазе на  $180^\circ$ ). Это можно видеть на плоскости  $(\bar{2}31)$ , представляющей плоскость  $(200)$   $F$ -подъязычки, где катионные и анионные сетки  $4^4$  должны центрировать друг друга (рис. 4). При некоторой вариации отклонений атомов серы от узлов усредненной сетки явно видно смещение их к одной из сторон квадратов сетки катионов.

Т а б л и ц а 5

Относительная плотность заполнения атомами ( $\rho$ ), фазы ( $\varphi$ ) и индексы в  $F$ -подрешетке ( $h_F k_F l_F$ ) для наиболее плотно упакованных семейств кристаллографических плоскостей структуры лаффиттита

$hkl$	$d_{hkl}$	Только катионы		Только анионы		Все атомы		$h_F k_F l_F$
		$\rho_k$	$\varphi_k$ , град.	$\rho_a$	$\varphi_a$ , град.	$\rho$	$\varphi$ , град.	
200	3,508	0,97	198	0,94	322	—	—	111
031	3,201	0,93	6	0,78	155	—	—	$\bar{1}11$
002	3,014	0,99	12	0,93	311	0,83	343	002
$\bar{2}02$	3,006	1,00	174	0,96	349	—	—	$11\bar{1}$
$\bar{2}31$	2,687	0,93	167	0,77	195	0,82	180	200
231	2,136	0,89	205	0,71	113	0,56	166	022
202	1,918	0,93	211	0,79	272	0,74	239	113
$\bar{4}02$	1,911	0,96	335	0,89	26	0,84	360	$\bar{2}20$
$\bar{2}33$	1,897	0,94	180	0,73	146	0,80	165	$\bar{2}02$

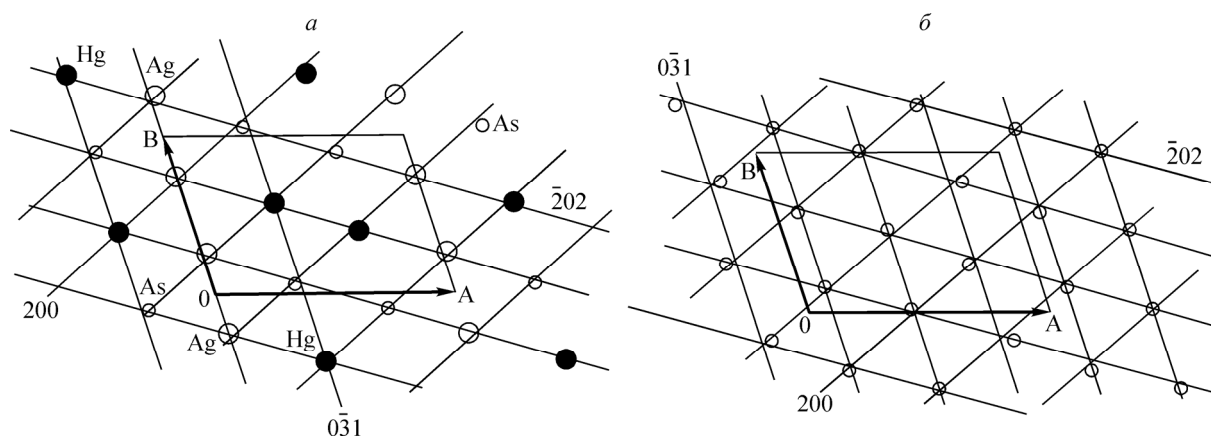


Рис. 3. а) катионная сетка  $3^6$  в плоскости (031) структуры лаффитита (соответствует плоскости  $\{111\}_k$ -подъячейки) и следы ее пересечений с плоскостями (200),  $(\bar{2}02)$  и  $(0\bar{3}1)$ :  $A = a - 1/2b - 3/2c = 11,23 \text{ \AA}$ ;  $B = -a = 7,756 \text{ \AA}$ ;  $\gamma' = 108,13^\circ$ ; б) анионная сетка  $3^6$  в плоскости (031) лаффитита (соответствует  $\{111\}_k$ -анионной подъячейки) и следы ее пересечений с плоскостями (200),  $(\bar{2}02)$  и  $(0\bar{3}1)$ :  $A = a - 1/2b - 3/2c = 11,23 \text{ \AA}$ ;  $B = -a = 7,756 \text{ \AA}$ ;  $\gamma' = 108,13^\circ$

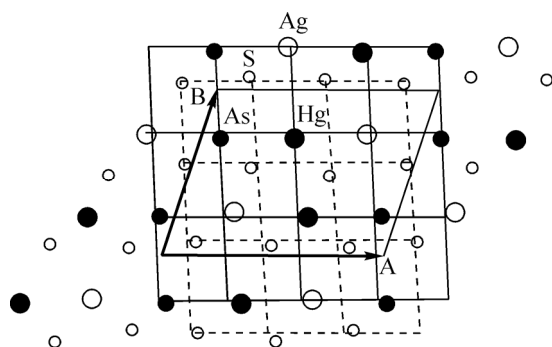


Рис. 4. Катионные (сплошные линии) и анионные (пунктир) сетки  $4^4$  в плоскости  $(\bar{2}31)$  лаффитита; в идеальной структуре типа PbS они должны центрировать друг друга:  $A = -1/2b + 3/2c = 11,492 \text{ \AA}$ ;  $B = -a - 1/2b - 1/2c = 9,019 \text{ \AA}$ ;  $\gamma' = 72^\circ$

кажению геометрии высокосимметричного структурного типа PbS: анионы, находясь в пределах объемов катионных октаэдров, существенно смещены из их центров, в основном, скоординировано как единая анионная подрешетка.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант №08-05-00087.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johan Z., Mantiene J., Picot P. // Bull. Soc. Mineral. Crystallogr. – 1974. – 97. – P. 48 – 53.
2. Nakai I., Appleman D.E. // Amer. Mineral. – 1983. – 68. – P. 235 – 244.
3. Степанов В.И., Волгин В.Ю., Чистякова Н.И. // Докл. АН СССР. – 1986. – 288. – С. 703 – 706.
4. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
5. Burla M.C., Caliendo R., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2005. – 38. – P. 381 – 388.
6. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany. 1998.
7. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – 50, № 5. – С. 890 – 897.
8. Близинок Н.А., Борисов С.В. // Там же. – 1992. – 33, № 2. – С. 145 – 165.