

УДК 538.736

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЯДА СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ  
С ГАНТЕЛЯМИ  $[\text{Hg}_2]^{2+}$** 

© 2009 С.В. Борисов\*, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 4 июля 2008 г.*

Проведен анализ ряда структур минералов с гантелями  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , в том числе пояркопита  $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ , шаховита  $[\text{Hg}_2]_2\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$ , васильевита  $\text{Hg}_{20}\text{O}_6\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)$ , келянита  $[\text{Hg}_2]_6[\text{SbO}_6]\text{BrCl}_2$ . Показано, что при образовании структур определяющим фактором является упорядочение центров кластерных группировок ртути и крупных анионов системами параллельных равноудаленных плоскостей с  $d_{hkl} \sim 2,5\text{—}4,5 \text{ \AA}$ . Разные комбинации атомов и фрагментов структуры упорядочены собственными псевдотрансляционными решетками, и это, возможно, отражает этапы кристаллизации. Рассмотренные кристаллические структуры демонстрируют конкретные примеры баланса между локальными межатомными взаимодействиями и силами, создающими дальний порядок, при разных стехиометрии, массе и размерах компонент.

**Ключевые слова:** атомные подрешетки, кристаллические структуры  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -содержащих минералов, структурообразующие факторы.

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование кристаллических структур ртутьсодержащих минералов подтверждает нашу концепцию [1—3], полагающую, что главным процессом в образовании кристаллов является упорядочение атомов (или центров "жестких" атомных группировок) системами параллельных равноудаленных кристаллографических плоскостей, точки пересечения которых образуют в пространстве трансляционную решетку, которая с укоренившейся математизированной точки зрения считается основой кристаллического состояния.

Настоящая работа представляет собой продолжение многолетних исследований структурообразующих процессов и определяющих структуру факторов. Результаты для сложных оксидов и фторидов были суммированы в [4], для сульфидов, частично, в [5], для ртутьсодержащих соединений в [6—8]. Предметом рассмотрения будут кристаллические структуры ртутных минералов, содержащих кластерные группировки  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и крупные, сравнимые с ними по размерам, анионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$ .

Анализ кристаллических структур опирается на механико-волновую концепцию кристаллического состояния [1—3]. Известно, что упорядоченное расположение атомов (или жестких атомных группировок) энергетически более выгодно по сравнению с хаотичным (при кристаллизации всегда выделяется энергия). Для кристалла с трансляционным дальним порядком элементарный упорядочивающий агент — это система параллельных плоских стоячих упругих волн, заставляющая материальные объекты концентрироваться в узловых плоскостях или вблизи них. При этом ограничение одной из степеней свободы этих объектов ведет к уменьшению энергии системы и, следовательно, к консервации достигнутого упорядочения. Синергетический эффект возникает при появлении трех пересекающихся систем параллельных плоскостей.

---

\* E-mail: borisov@che.nsk.su

Образуется трехмерное множество производных линейно-связанных семейств упорядочивающих плоскостей, ориентации и межплоскостные расстояния  $d$  которых задаются векторным уравнением:  $1/d_{hkl} = h1/d_{100} + k1/d_{010} + l1/d_{001}$  [3, 9]. Здесь  $d_{100}$ ,  $d_{010}$ ,  $d_{001}$  — межплоскостные расстояния трех основных пересекающихся в пространстве семейств параллельных плоскостей, а  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — взаимно-простые целые числа. Отметим, что точки пересечения этих трех основных плоскостей образуют в пространстве трехмерную (трансляционную) решетку, а векторное уравнение представляет для нее обратную решетку. Необходимо отметить, что на этом этапе упорядочения составляющие структуру атомы не образуют трансляционную решетку, они только приближены к точкам пересечения плоскостей с высокой концентрацией атомов, т.е. имеет место псевдотрансляционное упорядочение.

Любые три из возникших спонтанно и независимо друг от друга семейств упорядочивающих плоскостей образуют такие трехмерные множества, стабилизируя достигнутый эффект упорядочения. Процесс кристаллизации обычно завершается образованием истинной трансляционной решетки, в рамках которой все предыдущие оказываются подрешетками, соразмерными с ней и друг с другом. Если подрешетки не свелись к единой трансляционной решетке, получаем некоторую модулированную структуру, где одновременно имеют место упорядочения атомов несоразмерными подрешетками, т.е. наложение независимых друг от друга упорядочений.

Прямые наблюдения последовательности процессов кристаллизации связаны с экспериментальными трудностями, однако кристаллическая структура сохраняет в себе их следы в форме псевдотрансляционного упорядочения тех или иных группировок атомов в дополнение к истинным трансляциям. Процедура поиска плотно заполненных атомами плоскостей ( $hkl$ ) — именно они обеспечивают различные этапы упорядочения — выполняется комплексом программ КАП-ПЛАТС [5, 10] и состоит в расчете упрощенных структурных амплитуд для той или иной группы атомов. Степень упорядочения измеряется относительной плотностью атомов (или центров атомных групп) в данных плоскостях. Если все они точно лежат на плоскостях данного семейства ( $hkl$ ), то относительная плотность их заполнения  $\rho_{hkl}$  равна 1, а отклонения считаются с весовой функцией  $\cos 2\pi(r_0/d_{hkl})$ , где  $r_0$  — отклонение центра от ближайшей плоскости ( $hkl$ ) в Å. В дальнейшем широко используется описание структуры в "развернутой" элементарной ячейке, когда две ее трансляции лежат в анализируемой плоскости ( $hkl$ ) (на рисунках они будут обозначаться символами **A** и **B**), а третья, наклонная к плоскости, связывает соседние плоскости. В большинстве случаев (когда  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — взаимно-простые целые числа) трехмерная структура сводится к двумерной — в один атомный слой.

В отличие от известной концепции [11], в основе которой лежит топология химических связей в согласовании с пространственной симметрией, наш подход начинается с нахождения систем плотнозаполненных плоскостей, точки пересечения которых становятся позициями атомов (или остаются вакантными) в зависимости от размеров и природы атомов или их "жестких" групп [3].

Рассмотренные ниже структуры (табл. 1) доказывают, что при их кристаллообразовании определяющим является упорядочение центров масс наиболее тяжелых "жестких" атомных группировок (строительных блоков), которые создают весьма регулярные псевдотрансляционные подрешетки, поскольку их координатные плоскости обычно самые плотноупакованные в этих структурах.

#### АНАЛИЗ ПСЕВДОТРАНСЛЯЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подробно исследованная нами структура редкого гипергенного минерала поярковита  $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_2\text{O}_2$  [12] демонстрирует примеры упорядочения разных сортов атомов и их комбинаций друг с другом. Анализ плотноупакованных плоскостей этой структуры (табл. 2) показывает, что наиболее регулярные подрешетки имеют место для 36 центров гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , так как плотность заполнения для них самая высокая. Выбрав тройку основных плоскостей, например,

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для некоторых минералов с гантелями  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ 

Минерал, формула	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки (Å, град.)	$V(\text{Å}^3)$ , $Z$	Литература
Поярковит $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_2\text{O}_2$	$C2/c$	$a = 19,009(3)$ , $b = 9,018(4)$ , $c = 16,848(9)$ , $\beta = 110,82(3)$	2700(2), 12	[ 12 ]
Васильевит $\text{Hg}_{20}\text{O}_6\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)$	$P\bar{1}$	$a = 9,344(2)$ , $b = 10,653(2)$ , $c = 18,265(4)$ , $\alpha = 93,262(5)$ , $\beta = 90,548(4)$ , $\gamma = 115,422(4)$	1638,3(1), 2	[ 13 ]
Шаховит $[\text{Hg}_2]_2\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$	$Im$	$a = 4,871(1)$ , $b = 15,098(3)$ , $c = 5,433(1)$ , $\beta = 98,86(2)$	394,74(1), 2	[ 14 ]
Эглестонит $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$	$Ia3d$	$a = 16,036(3)$	4123,6(3), 16	[ 16 ]
Келянит $[\text{Hg}_2]_6[\text{SbO}_6]\text{BrCl}_2$	$P3$	$a = 13,560(4)$ , $c = 10,004(6)$	1593(1), 3	[ 17 ]
Актакшит $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$	$R3$	$a = 13,730(3)$ , $c = 9,329(1)$	1537(1), 3	[ 18 ]
Кузнецовит $[\text{Hg}_3]\text{AsO}_4\text{Cl}$	$P2_13$	$a = 8,379(3)$	588,27(3), 4	[ 19 ]
Тиллмансит $(\text{Ag}_3\text{Hg})(\text{V},\text{AsO}_4)$	$I\bar{4}$	$a = 7,727(7)$ , $c = 4,648(5)$	277,52, 2	[ 20 ]

( $\bar{2}04$ ), (600), (330), получим подрешетку с 72 узлами в объеме элементарной ячейки, т.е. с половиной вакантных узлов ( $a' = b/3 = 3,01$ ;  $b' = c/4 = 4,21$ ;  $c' = a/6 - b/6 + c/12 = 3,33$  Å;  $\alpha' = 85,35^\circ$ ;  $\beta' = 116,87^\circ$ ;  $\gamma' = 90^\circ$ ;  $V' = V/72$  (рис. 1) (число узлов равно детерминанту из индексов плоскостей, взятых за основные). Эти же плоскости можно выбрать и для подъячейки атомов Cl, но плоскости ( $\bar{2}04$ ) для них имеют фазу  $180^\circ$ , т.е. будут идти посередине между плоскостями ( $\bar{2}04$ ), занятыми  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и имеющими нулевую фазу. Имеется и единая подрешетка для  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и ионов Cl на основных плоскостях (600), ( $\bar{2}24$ ), (330), где из 72 узлов в элементарной ячейке 36 заняты центрами  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , 24 — ионами Cl и 12 — вакантны ( $a' = c/4 = 4,21$ ;  $b' = a/6 - b/6 + c/6 = 3,71$ ;  $c' = b/3 - c/6 = 4,11$  Å;  $\alpha' = 127,12^\circ$ ;  $\beta' = 133,05^\circ$ ;  $\gamma' = 63,21^\circ$ ;  $V' = V/72$ ). Одно из трех независимых сечений ячейки плоскостью (330) показано на рис. 2.

Как видно из табл. 2, взятые отдельно атомы Hg тоже имеют плоскости с относительно высокой плотностью заполнения. В рамках изначального более жесткого упорядочения центров

Т а б л и ц а 2

Относительная плотность заполнения плоскостей  $\rho$  для семейства плоскостей ( $hkl$ ) и разных наборов атомов в структуре поярковита  $[\text{Hg}_2]_3^+ \text{Cl}_2\text{O}_2$ 

$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho[\text{Hg}_2]^{2+}$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Cl})$	$\rho(\text{Hg})$	$\rho(\text{Cl})$	$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho[\text{Hg}_2]^{2+}$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Cl})$	$\rho(\text{Hg})$	$\rho(\text{Cl})$
020	4,51	0,67+	0,008+	0,27-	0,79-	115	2,78	0,23+	0,45-	0,10+	0,73-
$\bar{2}04$	4,19	0,93+	0,21+	0,51+	0,88-	512	2,74	0,23+	0,18+	0,62+	0,08+
$\bar{2}24$	3,07	0,62+	0,65+	0,25+	0,70+	330	2,68	0,89+	0,83+	0,03+	0,75+
600	2,96	1,00+	0,90+	0,35+	0,74+	404	2,53	0,93+	0,39+	0,09+	0,69-
$\bar{1}32$	2,83	0,23-	0,20-	0,70-	0,15-	620	2,47	0,66+	0,15+	0,31-	0,59-
$\bar{5}15$	2,79	0,09+	0,46-	0,07+	0,78-	$\bar{6}06$	2,44	0,36-	0,11-	0,25+	0,24+

Примечание. Знак "+" означает, что фаза плоскости ( $hkl$ ) по отношению к началу координат — 0, знак "-" означает, что фаза —  $180^\circ$ .

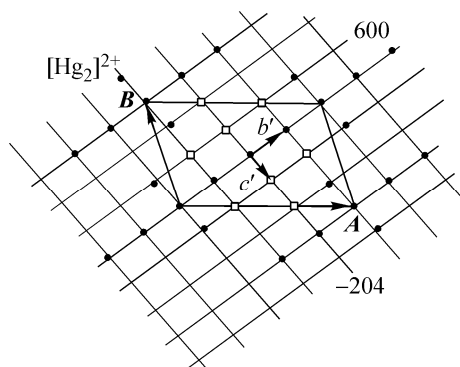


Рис. 1. Структура пояркопита  $[\text{Hg}_2]_3^{2+}\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Подрешетка узлов для  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров, образуемая пересечением плоскостей (330), (600) и  $(\bar{2}04)$ ;  $b$  и  $c$  — трансляции подрешетки, лежащие в плоскости  $AB$  развернутой ячейки пояркопита:  $A = 1/2a - 1/2b + c = 16,755$  и  $B = -1/2a + 1/2b = 10,520 \text{ \AA}$ ,  $\Gamma = 107,8^\circ$ ,  $\square$  — вакансии

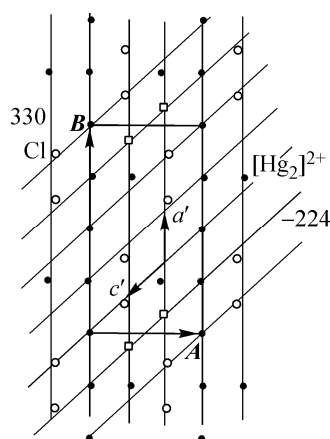


Рис. 2. Структура пояркопита  $[\text{Hg}_2]_3^{2+}\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Подрешетка узлов для  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров и атомов Cl в одной из плоскостей (600), образуемая пересечением плоскостей  $(\bar{2}24)$  и  $(3\bar{3}0)$  в плоскости  $bc$  ячейки; показаны трансляции подъячейки  $a'$  и  $c'$ .  $A = -b = 9,018$  и  $B = c = 16,848 \text{ \AA}$ ;  $\Gamma = 90^\circ$ ,  $\square$  — вакансии

гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  атомы ртути дополнительно приближены к узлам, например, независимой подрешетки на основных плоскостях  $(\bar{1}32)$ ,  $(\bar{1}\bar{3}2)$ , (512), имеющей также 72 узла в объеме элементарной ячейки ( $a' = -a/9 + b/6 + 7c/36 = 4,73$ ;  $b' = -a/18 - b/6 + 2c/9 = 4,50$ ;  $c' = a/6 + c/12 = 2,97 \text{ \AA}$ ;  $\alpha' = 97,74^\circ$ ;  $\beta' = 109,69^\circ$ ;  $\gamma' = 40,01^\circ$ ;  $V' = V/72$ ). Отметим, что атомы Hg и центры гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  упорядочены плоскостями совершенно разных подрешеток, и есть подрешетки, в которых центры гантелей ртути и ионы хлора занимают одну систему узлов, что встречалось в других структурах [8]. Число 72 получается при комбинации разных независимых троек основных плоскостей.

Из плоскостей с высокой плотностью заполнения центрами  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и достаточно большим  $d_{hkl}$  обращает на себя особое внимание плоскость  $(\bar{2}04)$ . Оказалось, что в ней можно выделить подрешетку узлов, образуемых плоскостями (020) и  $(3\bar{1}0)$ , причем последняя не имеет высокой плотности заполнения, однако с плоскостью (020) образует довольно правильную гексагональную сетку узлов с трансляциями подрешетки  $a'_h = -a/6 - b/2 - c/12 = 5,40$ ;  $b'_h = a/3 + b/6 = 5,93$ ;  $c'_h = c/4 = 4,21 \text{ \AA}$ ;  $\alpha'_h = 95,2^\circ$ ;  $\beta'_h = 87,1^\circ$ ;  $\gamma'_h = 123,3^\circ$  и объемом  $V'_h = V/24 = 113 \text{ \AA}^3$  (рис. 3, а).

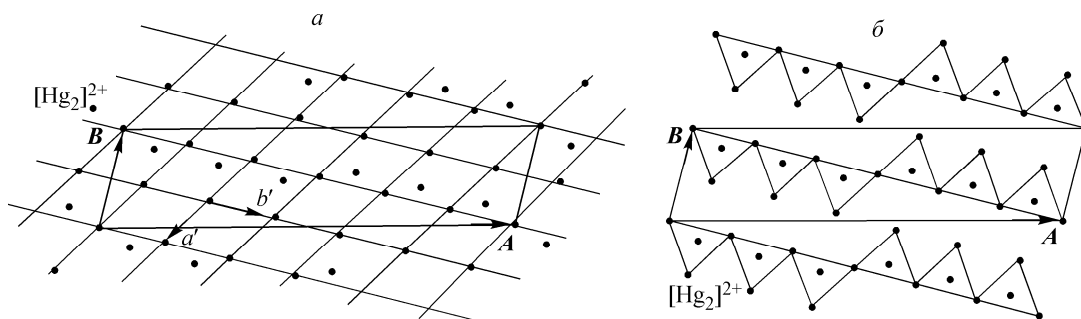


Рис. 3. Структура пояркопита  $[\text{Hg}_2]_3^{2+}\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Подрешетка узлов для  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров в плоскости  $(\bar{2}04)$ , образуемая пересечением плоскостей  $(\bar{2}04)$ , (020) и  $(1\bar{1}4)$  — а; сетка  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров в "развернутой" ячейке на плоскости  $(\bar{2}04)$  — б.  $A = 2a + b + c = 36,78$  и  $B = b = 9,02 \text{ \AA}$ ;  $\Gamma = 75,8^\circ$ ,  $\square$  — вакансии

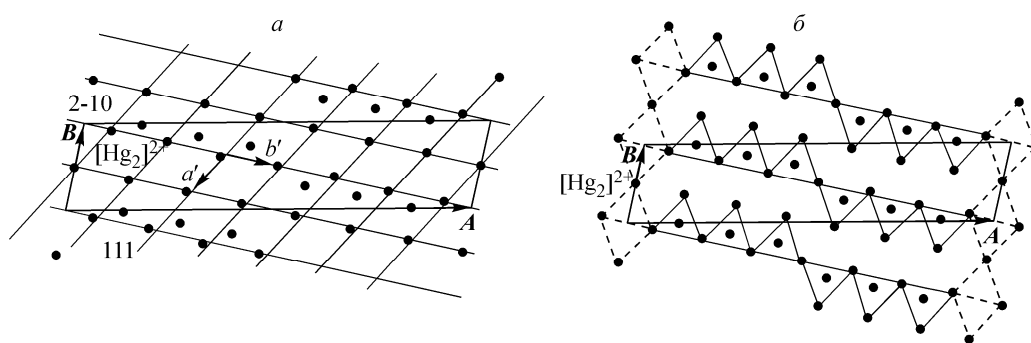
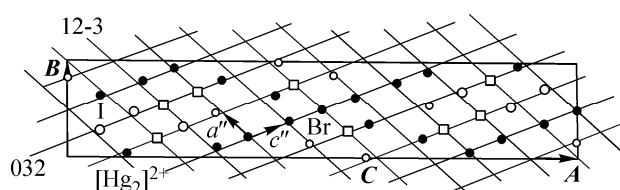


Рис. 4. Структура васильевита  $[\text{Hg}_2]_{10}^{2+} \text{O}_6 \text{I}_3 \text{Br}_2 \text{Cl} (\text{CO}_3)$ : *a* — решетка узлов подъячейки, образованной плоскостями  $(0\bar{1}4)$ ,  $(111)$  и  $(2\bar{1}0)$  на плоскости  $(0\bar{1}4)$ ; *b* — сетка  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров в развернутой ячейке на плоскости  $(0\bar{1}4)$ .  $A = a + 4b + c = 42,47$  и  $B = -a = 9,34$  Å;  $\Gamma = 77,6^\circ$

На рис. 3, *b* показан плоский фрагмент структуры поярковита, размноженный трансляциями *A* и *B*, равными соответственно:  $A = 2a + b + c = 36,82$ ,  $B = b = 9,02$  Å и углом между ними  $75,8^\circ$ . Интерес к этой подрешетке можно объяснить, анализируя структуру нового минерала васильевита  $\text{Hg}_{20}\text{O}_6\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3) \equiv [(\text{Hg}_2)_{10}^{2+} \text{O}_6] \text{I}_3 \text{Br}_2 \text{Cl} (\text{CO}_3)$  [13], катионная часть которой также представлена гантелями  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , а анионная — крупными анионами  $\Gamma$ ,  $(\text{Br}, \text{Cl})^-$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Легкие атомы кислорода жестко связаны с гантелями  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , образуя почти линейные фрагменты  $\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{O}$ , и их роль в структурообразовании подчиненная. Анализ кристаллической структуры васильевита на предмет упорядочения жестких фрагментов структуры показывает, что центры массы 14 гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  упорядочены семействами кристаллографических плоскостей  $(111)$ ,  $(0\bar{1}4)$ ,  $(2\bar{1}0)$ , которые дают псевдогексагональную подрешетку узлов с  $a'_h = 5a/14 - 4b/14 - c/14 = 5,52$ ;  $b'_h = 2a/7 + 4b/4 + c/7 = 5,93$ ;  $c'_h = -a/14 - b/7 + 3c/14 = 4,23$  Å;  $\alpha'_h = 86,7^\circ$ ;  $\beta'_h = 92,4^\circ$ ;  $\gamma'_h = 122,2^\circ$  и с объемом  $V'_h = 1/14V = 117$  Å<sup>3</sup>. Оставшиеся 6 центров гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  (всего их в элементарной ячейке 20) центрируют часть треугольников в базисной плоскости  $(0\bar{1}4)$  этой подъячейки (рис. 4). При центрировке всех треугольников получаем  $14 \times 3 = 42$  позиции. Эти же 42 узла в элементарной ячейке можно получить, если проанализировать упорядочение всех тяжелых фрагментов структуры  $20[\text{Hg}_2]^{2+} + 6\text{I} + 6(\text{Br}, \text{Cl}) + 2(\text{CO}_3) = 34$ . Если для этого набора фрагментов взять за основные наиболее заполненные кристаллографические плоскости  $(032)$ ,  $(301)$ ,  $(\bar{3}31)$  и добавить к ним  $(0\bar{1}4)$ , то получим подрешетку узлов (точек пересечения), определяющих упорядочение всех данных фрагментов структуры ( $a''_h = a/3 = 3,11$ ;  $b''_h = -a/42 + 2b/7 + c/4 = 3,34$ ;  $c''_h = -a/14 - b/7 + 3c/14 = 4,23$ ;  $\alpha''_h = 86,7^\circ$ ;  $\beta''_h = 90,7^\circ$ ;  $\gamma''_h = 117,5^\circ$ ;  $V''_h = V/42$ ) (табл. 3). Из 42 позиций они приближены к 34 (рис. 5). Данная подрешетка соразмерна с подрешеткой  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ : оси  $c'_h$  и  $c''_h$  совпадают, а в плоскости  $a'_h b'_h$  ячейка уменьшена в 3 раза. Анализ табл. 3 показывает, что в структуре васильевита могут быть выделены и другие подрешетки с высокой степенью упорядочения. Для всех фрагментов

Рис. 5. Структура васильевита  $[\text{Hg}_2]_{10}^{2+} \text{O}_6 \text{I}_3 \text{Br}_2 \text{Cl} (\text{CO}_3)$ . Решетка узлов подъячейки, образованной плоскостями  $(301)$ ,  $(032)$  и  $(0\bar{1}4)$  на плоскости  $(301)$  и позиции  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров, анионов  $\Gamma$ ,  $\text{Br}$  и  $(\text{CO}_3)^{2-}$  в структуре васильевита.  $A = a - 3c = 55,67$  и  $B = b = 10,653$  Å;  $\Gamma = 90,9^\circ$



Относительная плотность заполнения плоскостей  $\rho$  для семейства плоскостей ( $hkl$ ) и разных наборов атомов в структуре васильевита  $[\text{Hg}_2]_{10}^{2+} \text{O}_6\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)$

$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+})$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Hal} + \text{CO}_3)$	$\rho(\text{Hal} + \text{CO}_3)$	$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+})$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Hal} + \text{CO}_3)$	$\rho(\text{Hal} + \text{CO}_3)$
111	5,01	0,52+	0,09+	0,53–	106	2,82	0,21+	0,33+	0,71+
$2\bar{1}0$	4,67	0,64–	0,24–	0,32+	301	2,76	0,94–	0,82–	0,84–
$0\bar{1}4$	4,23	0,90–	0,28–	0,87+	$\bar{3}31$	2,75	0,93+	0,77+	0,78+
$12\bar{3}$	3,16	0,44–	0,32–	0,16–	026	2,49	0,88+	0,33+	0,45–
032	2,96	0,97–	0,93–	0,86–	$\bar{3}25$	2,34	0,86+	0,21–	0,73+
$\bar{1}16$	2,84	0,22+	0,48+	0,84+	$\bar{3}\bar{1}3$	2,30	0,88+	0,17+	0,84–

Примечание. Знак "+" означает, что фаза плоскости ( $hkl$ ) по отношению к началу координат — 0, знак "–" означает, что фаза —  $180^\circ$ . Hal = Cl, Br, I.

структуры на основных плоскостях (032), (301) и ( $12\bar{3}$ ) получаем независимую подрешетку также с 42 узлами в элементарной ячейке с параметрами  $\mathbf{a}'' = -\mathbf{a}/21 + 5\mathbf{b}/21 + 3\mathbf{c}/21 = 3,70$ ;  $\mathbf{b}'' = -9\mathbf{a}/21 - \mathbf{b}/21 + 3\mathbf{c}/42 = 3,40$ ;  $\mathbf{c}'' = \mathbf{a}/14 + \mathbf{b}/7 - 3\mathbf{c}/14 = 4,23$ ;  $\alpha'' = 113,8^\circ$ ;  $\beta'' = 115,7^\circ$ ;  $\gamma'' = 101,9^\circ$ . Для анионной упаковки имеем, например, вариант подрешетки на основных плоскостях (106), ( $1\bar{1}6$ ), ( $0\bar{1}4$ ) с 16 узлами в элементарной ячейке на  $6\text{I} + 6(\text{Br}, \text{Cl}) + 2(\text{CO}_3) = 14$  фрагментов:  $\mathbf{a}_{ah} = 5\mathbf{a}/8 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/16 = 5,35$ ;  $\mathbf{b}_{ah} = -3\mathbf{a}/8 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/16 = 5,33$ ;  $\mathbf{c}_{ah} = -3\mathbf{a}/8 - 3\mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/16 = 7,38 \text{ \AA}$ ;  $\alpha_{ah} = 112,9^\circ$ ;  $\beta_{ah} = 114^\circ$ ;  $\gamma_{ah} = 121,9^\circ$ . Элементарные ячейки этих двух подрешеток можно считать деформированным идеальным ромбоэдром в идеальной  $I$ -кубической решетке ( $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 109,5^\circ$ ).

Сопоставление рис. 3, а, б и 4, а, б показывает, что в структуре пояркопита и васильевита имеются плотнозаполненные плоскости с практически одинаковой метрикой двумерных подъячеек для центров гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ . Это может обеспечить эпитаксиальное срастание двух минералов. От соотношения катионов и крупных анионов, по-видимому, зависит различие в длине трансляционных фрагментов вдоль коротких диагоналей плоских ячеек (см. рис. 3, б, 4, б): 6 ячеек для пояркопита (у него на 18  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  имеется 12 анионов Cl) и 7 ячеек для васильевита (на 20  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  — 14 анионов).

Еще более крупный анион  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$  образует совместную упаковку с  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  в структуре минерала шаховита  $[\text{Hg}_2]_2\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$  [14] при соотношении катион/анион = 2:1. В первом и достаточно грубом приближении катион-анионная подрешетка имеет трансляции  $a, b/3, c$ , т.е. элементарная ячейка шаховита образуется из трех  $I$ -подъячеек, смежных по граням  $ac$ , причем подъячейка, центрированная анионом  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$ , имеет ребро  $b'$  длиной  $\sim 6 \text{ \AA}$ , а у двух смежных по грани ячеек, центрированных гантелями  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , эти ребра по  $\sim 4,5 \text{ \AA}$ . Такое "расширение" подъячейки с анионом в центре понятно, поскольку все атомы кислорода сосредоточены вблизи атомов Sb и, соответственно, контакты Hg—Sb больше, чем  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ — $[\text{Hg}_2]^{2+}$ . Тем не менее в наиболее плотноупакованных катион-анионных плоскостях, соответствующих плоскостям  $\{110\}$   $I_{\text{куб}}$ -подъячейки (табл. 4), расположение центров  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$  весьма регулярное (рис. 6). Отметим, что анион  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$  в плоскости ( $\bar{1}01$ ) окружен шестью центрами гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , а в соседних плоскостях он проецируется на центры контактов  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ — $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , как это свойственно упаковке плоскостей  $\{110\}$  в  $I_{\text{куб}}$ -ячейке. В результате анионы  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$  максимально разделены ( $\text{Sb—Sb} \geq 4,87 \text{ \AA}$ ).

Для дальнейших сравнений полезно указать, что элементарная  $I$ -ячейка шаховита представляет возможность выбора нескольких вариантов. Так, в работе [15] взята триклинная ( $t$ ) элементарная ячейка, связанная с моноклинной ( $m$ ) из [14] соотношениями:  $\mathbf{a}_t = \mathbf{a}_m$ ,  $\mathbf{b}_t = \mathbf{c}_m$ ,  $\mathbf{c}_t = (-\mathbf{a}_t - \mathbf{b}_m - \mathbf{c}_m)/2$  ( $8,25 \text{ \AA}$ ). Можно выбрать псевдоромбическую элементарную  $F$ -ячейку:

Т а б л и ц а 4

Относительная плотность  $\rho$  для семейств плоскостей ( $hkl$ ) и разных наборов атомов в структуре шаховита  $[\text{Hg}_2]_2^{2+} \text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$

$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Sb})$	$\rho(\text{Hg})$	$\rho(\text{Hg} + \text{Sb})$	$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Sb})$	$\rho(\text{Hg})$	$\rho(\text{Hg} + \text{Sb})$
$\bar{1}01$	3,89	1,00	0,39	0,91	002	2,68	0,99	0,99	0,99
031	3,67	0,88	0,05	0,34	200	2,41	1,00	0,64	0,71
051	2,63	0,34	0,82	0,86	$\bar{1}32$	2,35	0,88	0,30	0,35
150	2,56	0,34	0,75	0,80	$\bar{2}31$	2,12	0,88	0,46	0,42
130	3,48	0,88	0,25	0,39	132	2,02	0,87	0,19	0,23
101	3,34	0,99	0,93	0,94					

$a_f = a_m - c_m$  ( $\sim 8,8 \text{ \AA}$ ),  $b_f = b_m$ ,  $c_f = a_m + c_m$  ( $\sim 6,6 \text{ \AA}$ ),  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 94^\circ$ . Еще более интересна псевдогексагональная ( $h$ ) ячейка, получаемая из равенств:  $a_h = (a_m - b_m - c_m)/2$  ( $\sim 8,5 \text{ \AA}$ ),  $b_h = (a_m + b_m - c_m)/2$  ( $\sim 8,5 \text{ \AA}$ ),  $c_h = a_m + c_m$  ( $\sim 6,6 \text{ \AA}$ ), при  $\gamma = 125^\circ$  и  $\alpha$  и  $\beta \sim 90^\circ$ . Именно в этой ячейке структуру шаховита легко представить как двуслойную упаковку тригонных сеток, показанных на рис. 6.

Близкий по составу к поярковиту эггестонит  $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$  [16] имеет  $I$ -кубическую подрешетку центров  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и ионов  $\text{Cl}^-$  с параметром  $a_l = a/4 = 4,01 \text{ \AA}$ . Следовательно, элементарная ячейка эггестонита включает 64 подъячейки. В отличие от шаховита, где отношение катион/анион равно 2:1, и поэтому в  $I$ -кубической подрешетке катионы  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и анионы  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$  занимают позиции 000 и  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  попеременно, в эггестоните, при отношении 1:1, они разделены. И для катионной, и для анионной подрешеток  $1/4$  узлов вакантны [3]. Характерно, что для атомов Hg, взятых отдельно, нет плоскостей с относительной плотностью  $\rho_{\text{Hg}} > 0,5$ , в то время как для центров  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и ионов  $\text{Cl}^-$  у плоскостей  $\{004\}$ ,  $\{044\}$ ,  $\{444\}$   $\rho_{[\text{Hg}_2]}$  и  $\rho_{\text{Cl}} \approx 1$  [3].

В структуре минерала келянита  $[\text{Hg}_2]_6[\text{SbO}_6]\text{BrCl}_2$  [17] наиболее важным структурообразующим фактором следует считать упорядочение  $R$ -решеткой крупных "строительных блоков", включающих центральный октаэдр  $[\text{SbO}_6]$  и связанные с ним ковалентными связями 12 катионов Hg, образующие кубооктаэдр вокруг  $[\text{SbO}_6]$  (рис. 7). Эта упаковка ( $c/a \approx 0,73$ ) может быть представлена как искаженная кубическая объемно-центрированная, поскольку ее примитивный ромбоэдр имеет размеры  $a_{rh} = 8,48 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{rh} = 105,69^\circ$ , что близко к  $\alpha = 109,47^\circ$ , характерному для идеальной  $I$ -кубической ячейки. Подрешетка узлов данной подъячейки образуется пересечением семейств основных плоскостей (101), ( $\bar{1}01$ ), ( $0\bar{1}1$ ), а параметр псевдокубической  $I$ -подъячейки около  $10 \text{ \AA}$  с углом  $\alpha \approx 82,5^\circ$ .

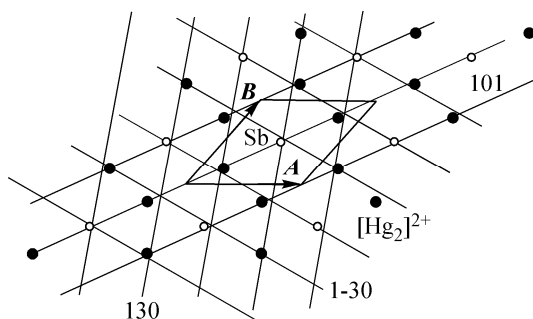


Рис. 6. Структура шаховита  $[\text{Hg}_2]_2^{2+} \text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3$ . Расположение  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров и атомов Sb в плоскости ( $\bar{1}01$ ). Решетка узлов, образуемых плоскостями (130), ( $1\bar{3}0$ ) и (101).  $A = 1/2a + 1/2b + 1/2c = 8,26$  и  $B = -1/2a + 1/2b - 1/2c = 8,26 \text{ \AA}$ ;  $\Gamma = 48^\circ$

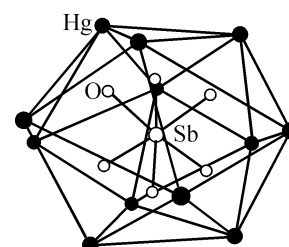


Рис. 7. "Строительный блок"  $[\text{Hg}_{12}\text{SbO}_6]$  в структуре келянита  $[\text{Hg}_2]_6^{2+} (\text{SbO}_6)\text{BrCl}_2$

Т а б л и ц а 5

Относительная плотность  $\rho$  для семейств плоскостей ( $hkl$ ) и разных наборов атомов в структуре келянита  $[\text{Hg}_2]_6^{2+}(\text{SbO}_6)\text{BrCl}_2$

$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho([\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Sb})$	$\rho(\text{Sb} + [\text{Hg}_2]^{2+} + \text{Cl})$
211	4,05	0,57	0,27
$\bar{2}31$	4,05	0,58	0,36
003	3,32	1,00	0,90
122	3,31	0,58	0,35
$\bar{1}32$	3,31	0,57	0,24
051	2,28	0,76	0,64
502	2,12	0,76	0,60

Т а б л и ц а 6

Относительная плотность заполнения  $\rho$  плоскостей ( $hkl$ ) атомами Sb, Br и Cl в структуре келянита  $[\text{Hg}_2]_6^{2+}(\text{SbO}_6)\text{BrCl}_2$

$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho(\text{Sb} + \text{Br} + \text{Cl})$
202	3,79	0,94
220	3,38	0,86
003	3,32	0,53
024	2,29	0,91
422	2,02	0,71

В качестве следующего этапа можно считать упорядочение центров гантелей  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и центров октаэдров  $[\text{SbO}_6]$  (табл. 5) псевдотрансляционной подрешетки, образованной пересечением основных плоскостей (211),  $(\bar{3}21)$  и  $(1\bar{3}1)$  с ромбоэдрической подъячейкой, имеющей параметры  $a'_{rh} = 5c/21 + 4b/21 + c/3 = b'_{rh} = -4a/21 + b/21 + c/3 = c'_{rh} = -a/21 - 5b/21 + c/3 = 4,44 \text{ \AA}$ ,  $\alpha'_{rh} = 70,3^\circ$  и  $V'_{rh} = V/21$ . На рис. 8 показана сетка узлов подрешетки в плоскости (211). Только один из центров  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  оказался достаточно далеко от узла, остальные отклоняются не более  $1 \text{ \AA}$ . Степень упорядочения можно видеть на плоскостях (003), одна из которых показана на рис. 9. Как видно из табл. 5, эта плоскость, представляющая плоскость  $(111)_{rh}$  для подрешетки  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров и Sb, наиболее плотно упакована в структуре келянита.

Еще одним этапом упорядочения можно выделить анионную подрешетку для центров октаэдров  $[\text{SbO}_6]$  и анионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ , образуемую основными плоскостями (202),  $(\bar{2}22)$  и  $(0\bar{2}2)$  (табл. 6). Ее элементарная ячейка имеет размеры:  $a''_{rh} = b''_{rh} = c''_{rh} = 4,24 \text{ \AA}$ ,  $\alpha''_{rh} = 105,7^\circ$  и  $V''_{rh} = V/24$ , причем половина узлов вакантны (рис. 10). Эта подъячейка составляет  $1/8$  часть рассмотренной выше искаженной  $I$ -кубической ячейки для самых крупных строительных блоков  $[\text{Hg}_{12}\text{SbO}_6]$  структуры келянита.

Формально прослеживается сходство со структурой акташита  $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$  [18], где аналогичную роль играют кубооктаэдры серы, уложенные также по закону  $R$ -ячейки (рис. 11).

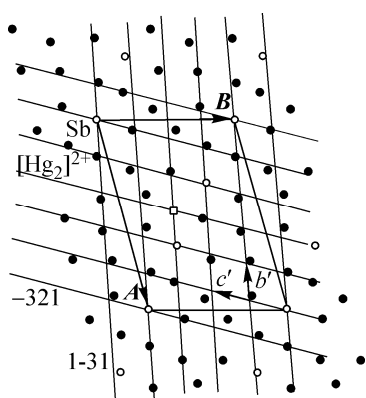


Рис. 8. Структура келянита  $[\text{Hg}_2]_6^{2+}(\text{SbO}_6)\text{BrCl}_2$ . Решетка узлов подъячейки, образованной пересечением плоскостей (211),  $(\bar{3}21)$  и  $(1\bar{3}1)$  на плоскости (211) и размещение  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров и атомов Sb.  $A = a - 2c = 24,08$  и  $B = b - c = 16,80 \text{ \AA}$ ;  $\Gamma = 74,7^\circ$

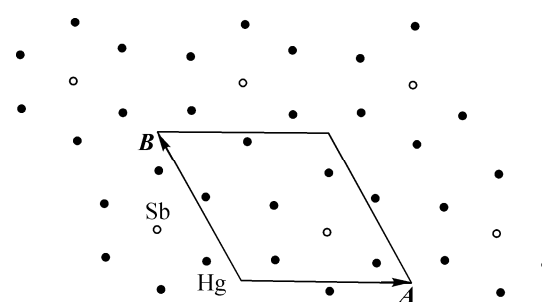


Рис. 9. Структура келянита  $[\text{Hg}_2]_6^{2+}(\text{SbO}_6)\text{BrCl}_2$ . Размещение  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -центров и атомов Sb на одной из плоскостей (003).  $A = a = 13,53$ ,  $B = b = 13,53 \text{ \AA}$ ,  $\Gamma = 120^\circ$



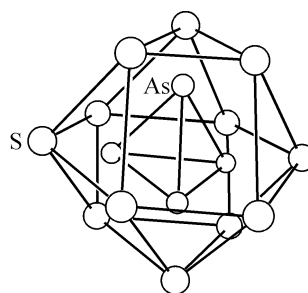
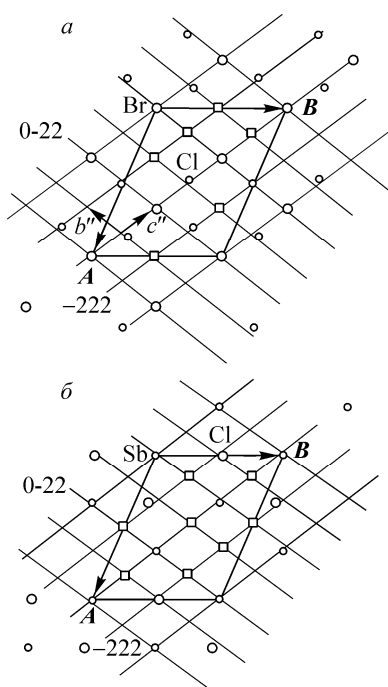


Рис. 10 (слева). Структура келянита  $[\text{Hg}_2]^{2+}(\text{SbO}_6)\text{BrCl}_2$ . Размещение атомов Sb, Br и Cl и решетка узлов подъячейки, образованной плоскостями  $(022)$ ,  $(\bar{2}22)$ ,  $(0\bar{2}2)$  на двух трансляционно-эквивалентных плоскостях  $(022)$ :  $a$  —  $022(\text{I})$  и  $b$  —  $022(\text{II})$ .  $A = a + b - c = 16,80$  и  $B = -b = 13,53$  Å;  $\Gamma = 113,74^\circ$

Рис. 11 (справа). "Строительный блок"  $[\text{As}_4\text{S}_{12}]$  в структуре акташита  $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$

Следует отметить, что параметры элементарных ячеек келянита и акташита близки, поскольку ближайшие контакты S—S и Hg—Hg одного масштаба ( $\sim 3,5$  Å), так что в рамках данных представлений структуры образуют пару тип—антитип.

Некоторые другие варианты совместных упаковок крупных кластерных катионов ртути с крупными же анионами были нами рассмотрены ранее [6, 8]. Так, в структуре кузнецовита  $[\text{Hg}_3]\text{AsO}_4\text{Cl}$  [19] центры катионов  $[\text{Hg}_3]^{4+}$  и анионов  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  образуют кубическую примитивную подъячейку ( $a' = a/2$ ), центрированную анионом Cl по алмазному закону, т.е. с половиной вакантных узлов. Близкая к  $F$ -кубической упаковка центров тетраэдрических кластеров  $[\text{Ag}_3\text{Hg}]$  и групп  $[(\text{V}, \text{As})\text{O}_4]$  имеет место в структуре минерала тиллманнсита  $(\text{Ag}_3\text{Hg})(\text{V}, \text{AsO}_4)$  [20].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя результаты анализа структур, можно утверждать, что во всех случаях имеет место четко выраженное псевдотрансляционное упорядочение как центров жестких атомных групп, так и отдельно взятых атомов, комбинируемых в разных сочетаниях. Можно предположить, что более крупные по размеру объекты упорядочиваются на первых стадиях кристаллизации, образуя псевдотрансляционные подрешетки с периодами, соответствующими размерам объектов. Входящие в них атомы или более мелкие жесткие атомные группы могут далее упорядочиваться как независимо, так и в рамках уже образовавшихся подрешеток. С уменьшением размеров объектов включаются в процесс упорядочения независимые семейства параллельных плоскостей с меньшими  $d_{hkl}$ .

Как это уже было показано в других структурах соединений с гантелями  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  [6], эффективный размер катиона  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  сравним по величине с размерами крупных анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma^-$ ,  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]^{4-}$ ) и поэтому часто образуются совместные упаковки, например, типа CsCl в эггестоните и шаховите. Минимальное расстояние между центрами катионов и анионов в этих упаковках обычно находятся в пределах 3,5—4,5 Å, о чем можно судить по параметрам приведенных выше подрешеток. Близкая геометрия плотноупакованных атомных сеток в проанализированных структурах создает предпосылки для их эпитаксиальных контактов, весьма распространенных в природных ассоциациях ртутных минералов. Совпадающие плоские сетки в структурах пояковита и васильевита — один из возможных вариантов таких контактов.

В заключение отметим, что и химический, и геометрический факторы играют существенную роль в структурообразовании. Так, например, в шаховите и келяните симметричная конфигурация ковалентного ядра — октаэдров  $[\text{SbO}_6]$  и  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]$  — предопределяет гексагональный облик обеих структур. Геометрическое подобие кубооктаэдров  $[\text{Hg}_{12}\text{SbO}_6]$  в келяните и  $[\text{S}_{12}\text{As}_4]$  в акташите, несмотря на их разные химические функции, приводит к аналогичным структурам. Практически во всех структурах имеются довольно регулярные подрешетки, упорядочивающие сопоставимые по размерам катионы и анионы одновременно.

В согласии с ранее полученными результатами [ 3, 6 ], рассмотренные структуры показали, что "жесткие" атомные группировки  $[\text{Hg}_2]$ ,  $[\text{SbO}_6]$  и  $[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{O}_3]$  участвуют в процессах упорядочения как единое целое, а их упаковка, как правило, приближена к одной из высокосимметричных идеальных ( $F_{\text{куб}}$ ,  $I_{\text{куб}}$  [ 3—5 ]).

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. — 1992. — **33**, № 6. — С. 123 — 130.
2. Борисов С.В. // Кристаллография. — 2000. — **45**, № 5. — С. 779 — 783.
3. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2002. — **43**, № 4. — С. 664 — 670.
4. Борисов С.В. // Там же. — 1996. — **37**, № 5. — С. 907.
5. Borisov S.V., Podberezskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Z. Kristallogr. — 1998. — **213**. — S. 253 — 258.
6. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V., Peresyphina E.V. // Cryst. Rev. — 2005. — **11**, N 2. — P. 87 — 123.
7. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Z. Kristallogr. — 2005. — **220**. — S. 946 — 953.
8. Магарилл С.А., Первухина Н.В., Борисов С.В., Пальчик Н.А. Кристаллохимия соединений низковалентной ртути. — М.: Янус-К, 2001.
9. Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. — М.: Наука, 1986.
10. Близнюк Н.А., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. — 1992. — **33**, № 2. — С. 145 — 165.
11. Brown I.D. // Acta Crystallogr. — 1997. — **B53**. — P. 381 — 393.
12. Vasil'ev V.I., Pervukhina N.V., Romanenko G.V. et al. // Canad. Mineral. — 1999. — **37**. — P. 119 — 126.
13. Cooper M.A., Hawthorne F.C. // Ibid. — 2003. — **41**. — P. 1173 — 1181.
14. Tillmanns E., Krupp R., Abraham K. // Tschermaks Min. Petr. Mitt. — 1982. — **30**. — P. 227 — 235.
15. Пальчик Н.А., Антипин М.Ю., Васильев В.И. и др. // Докл. АН СССР. — 1984. — **278**, № 1. — С. 108 — 112.
16. Mereiter K., Zemann J., Hewat A.W. // Amer. Mineral. — 1991. — **77**. — P. 839 — 842.
17. Pervukhina N.V., Borisov S.V., Magarill S.A. et al. // Ibid. — 2008. — **93**, N 10. — P. 1666 — 1669.
18. Каплунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. — 1980. — **251**, № 1. — С. 96 — 98.
19. Романенко Г.В., Первухина Н.В., Борисов С.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1999. — **40**, № 2. — С. 324 — 330.
20. Sarp H., Pushcharovsky D.Yu., MacLean E.J. et al. // Eur. J. Mineral. — 2003. — **15**. — P. 177 — 180.