

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КУБИЧЕСКИЙ КАТИОННЫЙ КАРКАС В ТРИГОНАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ ТУРМАЛИНОВ —
ОСНОВА СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРНОГО ТИПА

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

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

Статья поступила 30 июня 2016 г.

Кристаллографический анализ структурного типа турмалина с обобщенной формулой $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ ($R\bar{3}m$, $Z = 3$, $a \approx 16 \text{ \AA}$, $c \approx 7,2 \text{ \AA}$) показал, что тетраэдрически координированные катионы Т (Si, Al, ...), октаэдрически координированные Z (Al, Fe, Mg) и Y (Fe, Mg, Mn, ...) образуют единый катионный каркас с подрешеткой, близкой по геометрии к $F_{\text{куб}}$ ($a_k \approx 4,40 \text{ \AA}$, $\alpha_k \approx 93^\circ$) с 40 % вакантных позиций в ней. Упорядочение анионов менее регулярно.

DOI: 10.15372/JSC20170424

Ключевые слова: кристаллографический анализ, кубический катионный каркас, структурный тип турмалина, катионная подрешетка, феномен "биений".

Структурный тип турмалина выделяется большим разнообразием составов, реализующих пространственную конфигурацию в рамках ацентричной пространственной группы $R\bar{3}m$ [1]. В топологическом и кристаллохимическом плане стабильность такой конфигурации обеспечивается прочными химическими связями в трехмерном каркасе связанных общими вершинами и ребрами координационных полиэдров (тетраэдров, октаэдров), центры которых оккупируют разнообразные наборы катионов [2, 3]. Кристаллические материалы со структурой турмалина используются в различных областях науки, радио- и медицинской техники. Выращивание кристаллов турмалина имеет большую историю, так же как и успешные попытки варьировать состав. Чтобы оценить все факторы, определяющие стабильность этой уникальной структуры, был выполнен ее кристаллографический анализ [4].

Кристаллографический анализ. В соответствии с отлаженной процедурой и опираясь на имеющийся опыт [4], для структуры одного из недавно расшифрованных турмалинов [5] были рассчитаны структурные амплитуды отдельно для катионов $(F_{hkl})_k$ и отдельно для анионов $(F_{hkl})_a$. Наиболее интенсивные из них, соответствующие плотно упакованным атомным "скелетным" плоскостям [4], представлены в табл. 1, 2. У катионной подрешетки, образованной пересечениями плоскостей (051) , $(\bar{5}01)$ и $(5\bar{5}1)$, связанных осью симметрии 3, практически нет альтернатив, поскольку все три наиболее "интенсивные" семейства кристаллографических плоскостей принадлежат этой подрешетке ($(F_{hkl})_k$, см. табл. 1). В элементарной ячейке структуры эта подрешетка образует 75 узлов ($\det\{051/\bar{5}01/5\bar{5}1\}$), из которых 45 заняты наиболее тяжелыми катионами Si, Al, Mg, образующими три слоя, перпендикулярные оси z (рис. 1, а). Легкие катионы V^{3+} и малочисленные катионы Na^{1+} заметно отклоняются от узлов подрешетки, так что можно считать, что в каждом слое с хорошим приближением катионами занято 15 узлов из 25, остальные условно вакантны (см. рис. 1, б). Рассчитанные по программе [6] параметры кати-

Т а б л и ц а 1

Наиболее интенсивные отражения $(F_{hkl})_k$, рассчитанные по координатам катионов из [5]. Каждой плоскости (hkl) есть две идентичных с индексами $(-h+k, h, l)$ и $(k, -(h+k), l)$

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_k^F$
220	3,99	101	
122	2,96	125	
051	2,58	287	$\{11\bar{1}\}$
003	2,40	271	111
511	2,35	161	
060	2,30	145	
$\bar{5}52$	2,19	236	$\{020\}$
431	2,17	128	
$\bar{3}33$	2,13	126	
223	2,06	98	
063	1,66	152	
550	1,59	192	$(20\bar{2})$
054	1,51	205	$\{220\}$

Т а б л и ц а 2

Наиболее интенсивные отражения $(F_{hkl})_a$, рассчитанные по координатам анионов из [5]. Каждой плоскости (hkl) есть две идентичных с индексами $(-h+k, h, l)$ и $(k, -(h+k), l)$

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_a^F$
220	3,99	106	
042	2,49	92	
003	2,40	467	(111)
511	2,35	192	$\{\bar{1}11\}$
060	2,30	145	
$\bar{5}52$	2,19	169	
431	2,17	239	
223	2,06	89	
152	2,04	195	$\{200\}$
440	1,99	86	
342	1,92	201	

онной подрешетки: $a_k^r = b_k^r = c_k^r = 3,03 \text{ \AA}$, $\alpha_k^r = \beta_k^r = \gamma_k^r = 63,64^\circ$. Поскольку такая примитивная подрешетка близка к ромбоэдрической ($a_r = b_r = c_r$, $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 60^\circ$), представляющей подрешетку кубической гранцентрированной $F_{\text{куб}}$ [6], имеет смысл сделать переход к ней. Координатными плоскостями $F_{\text{куб}}$ -подрешетки катионов будут плоскости (502) , $(\bar{5}52)$ и $(0\bar{5}2)$ — их индексы находятся как "векторные" суммы трех пар координатных плоскостей ромбоэдрической ячейки [6]. Число узлов $F_{\text{куб}}$ -подрешетки в элементарной ячейке удвоится (150), параметры по [6] будут: $a_k^F = b_k^F = c_k^F = 4,40 \text{ \AA}$, $\alpha_k^F = \beta_k^F = \gamma_k^F = 93,04^\circ$, матрица перехода к этой под-

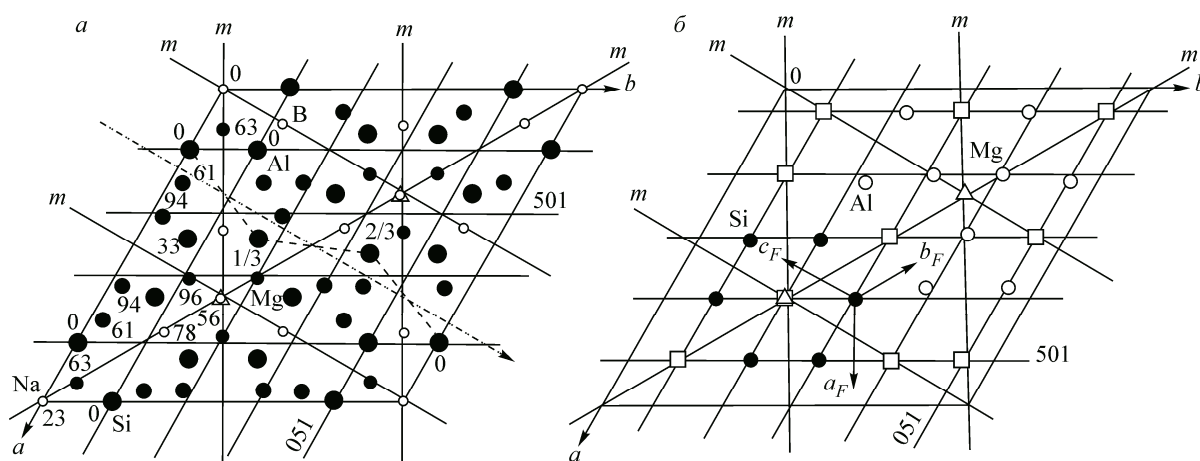


Рис. 1. Турмалин, позиции катионов по [5]: проекция xy катионов; в независимой области указаны z -координаты базисных атомов в сотых долях c ; обозначены зеркальные плоскости симметрии m и одна из плоскостей скользящего отражения (штрих-пунктир). Пунктирной линией показаны связанные этой плоскостью атомы Si; показаны также следы пересечения элементарной ячейки на уровне $z = 0$ кристаллографическими плоскостями (051) и (501) (а); частичная проекция позиций одного слоя катионов $(0,28 \leq z \leq 0,34)$ и следы ее пересечений "скелетными" катионными плоскостями на уровне $z = 1/3$; \square — вакантные узлы катионной подъячейки в этом слое (б)

ячейке $\{4/15\ 2/15\ 1/3// -2/15\ 2/15\ 1/3// -2/15\ -4/15\ 1/3\} = 4/75$. Рис. 1, б показывает, что катионная F -подрешетка согласована как с R -центрированной элементарной ячейки, так и с зеркальными плоскостями симметрии в ней. Ее трансляции \mathbf{a}_k^F , \mathbf{b}_k^F , \mathbf{c}_k^F лежат в зеркальных плоскостях симметрии, которые для F -подъязычки представляют плоскости с ориентацией $\{220\}_F$ (см. табл. 1).

Предполагая, что при образовании структуры позиции более тяжелых катионов упорядочиваются в F -решетку в первую очередь, заметим, что два сорта катионов — тетраэдрические Si и октаэдрические Al и Mg — далее имеют возможность кристаллизоваться как по типу сфалерита для Si (F -ячейка с взаимным тетраэдрическим окружением катионов и анионов), так и по типу NaCl для Al, Mg (F -ячейка с взаимным октаэдрическим окружением катионов и анионов). Поскольку в структуре турмалина оба сорта катионов присутствуют в значительном количестве, процесс единого упорядочения анионов не тривиален, так как требования катионов к координационному окружению предусматривают разную геометрию анионного размещения.

Анализ табл. 2 показывает, что есть упорядочение анионов плоскостями (511) , $(\bar{6}51)$, $(1\bar{6}1)$, связанными симметрией оси 3 и образующими в объеме элементарной ячейки структуры 93 узла — ровно столько, сколько в ней анионов! В пользу предпочтения этой подрешетки и то, что "интенсивные" плоскости (003) и (152) также принадлежат ей (см. табл. 2). Ее параметры, рассчитанные по [6], таковы: $a_a^r = b_a^r = c_a^r = 2,92 \text{ \AA}$, $\alpha_a^r = \beta_a^r = \gamma_a^r = 58,87^\circ$. Как и в случае с катионами, эта примитивная подъязычка означает, что можно перейти к увеличенной в 4 раза по объему гранецентрированной ячейке на координатных плоскостях $(\bar{1}62)$, $(\bar{5}\bar{1}2)$, $(6\bar{5}2)$. Принимая во внимание, что это будут плоскости типа $\{200\}$ гранецентрированной подъязычки анионов, имеем по [6] такие ее параметры: $a_a^F = b_a^F = c_a^F = 4,08 \text{ \AA}$, $\alpha_a^F = \beta_a^F = \gamma_a^F = 89,01^\circ$ с матрицей перехода $\{8/93\ 22/93\ 1/3// -22/93\ -14/93\ 1/3// 14/93\ -8/93\ 1/3\}$. На рис. 2, а на проекции анионов одного слоя ($0,05 \leq z \leq 0,20$) показаны сечения этого слоя координатными плоскостями примитивной (ромбоэдрической) анионной подрешетки плоскостями (511) , $(\bar{6}51)$, $(1\bar{6}1)$. Из рисунка видно, что подрешетка не согласуется с симметрией структуры, с ее набором зеркальных плоскостей. Учитывая, что в положительном hkl -сегменте обратного пространства зеркальные плоскости симметрии делают тождественными плоскости (hkl) и (khl) , покажем на рис. 2, б положение анионов и узлов подрешетки, полученной из исходной операцией зеркального отражения, т.е. узлов подрешетки на плоскостях (151) , $(\bar{6}11)$, $(5\bar{6}1)$. Из сопоставления рис. 2, а и б видно, что реальные позиции атомов, подчиняясь операциям зеркальной симметрии, в то же время в своем большинстве остаются в окрестности узлов двух наложенных r -подрешеток.

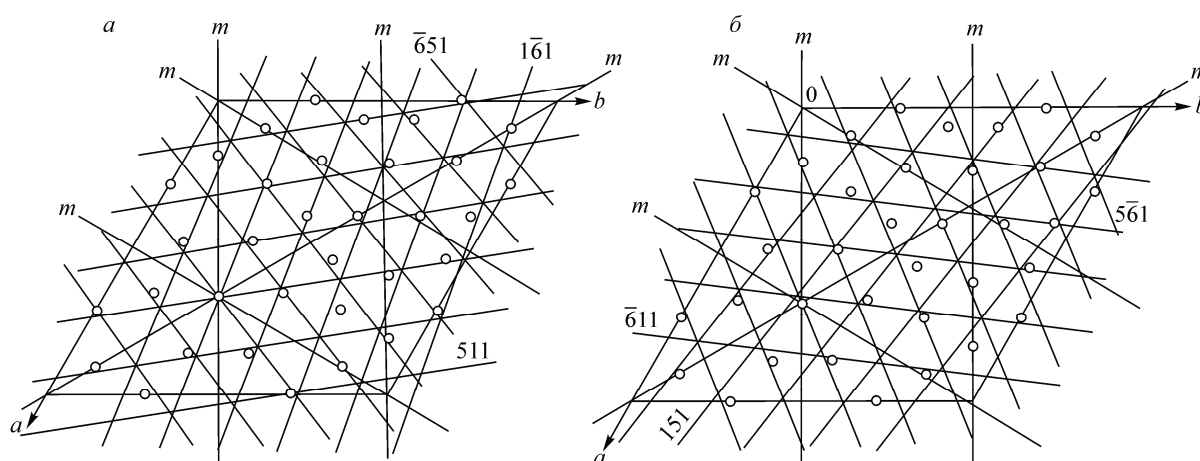


Рис. 2. Турмалин, позиции анионов по [5]: частичная проекция позиций анионов ($0,07 \leq z \leq 0,18$) на плоскость xy и ее сечение координатными плоскостями (511) , $(1\bar{6}1)$, $(\bar{6}51)$ анионной подъязычки на уровне $z \approx 1/8$ (а); сечение этой же проекции позиций анионов координатными плоскостями анионной подъязычки, связанной с предыдущей плоскостью зеркального отражения: плоскости (151) , $(\bar{6}11)$, $(5\bar{6}1)$ на уровне $z \approx 1/8$ (б)

Кроме рассмотренного варианта позиции анионов испытывают независимое упорядочение комплексом "интенсивных" плоскостей, связанных с семейством (431) (см. табл. 2). Набор координатных плоскостей $(4\bar{3}\bar{1})$, $(4\bar{7}\bar{1})$, $(\bar{7}3\bar{1})$ дает подрешетку с параметрами $a_r^a = 2,86$, $b_r^a = 2,69$, $c_r^a = 2,99 \text{ \AA}$, $\alpha_r^a = 55,96^\circ$, $\beta_r^a = 50,99^\circ$, $\gamma_r^a = 60,01^\circ$ со 110 узлами в объеме элементарной ячейки [6]. Эта подрешетка также не вписывается в симметрию пространственной группы, но, естественно, влияет на результирующую конфигурацию анионов. Объективные трудности упорядочения анионов для организации соответствующих катионам координационных полиэдров — при безусловном соблюдении общей симметрии как главного фактора стабильности структуры — объясняют относительно низкую регулярность их расположения.

Заключение. Результаты анализа свидетельствуют, что основу — "скелет" — структурного типа турмалина образует слегка искаженная кубическая гранцентрированная катионная подрешетка, узлы которой заняты относительно тяжелыми катионами кремния, алюминия, магния. Из полного набора кубической симметрии $Fm\bar{3}m$ в ней имеется тройная ось и три пересекающиеся по этой оси зеркальные плоскости симметрии. В идеальных кубических структурах типа ZnS и NaCl в катионные подрешетки встроены аналогичные подрешетки анионов с таким же количеством атомов. В структуре турмалина в элементарной ячейке 93 аниона на 45 "скелетных" катионов, и тем не менее псевдокубическая катионная подрешетка сохраняется при наличии в ней 30 условно вакантных позиций на ячейку. Ранее в структурах сульфидов, также тяготеющих к кубическим структурным типам ZnS и NaCl, были анализированы случаи, когда при значительных отклонениях стехиометрии катион/анион от единицы, катионные и анионные подрешетки были одинаковы, но смещены по отношению друг к другу [7]. В структурном типе турмалина они разные, но близкие по размерам и ориентации, так что присутствует так называемый феномен "биений" [8]. Еще одной неафишируемой особенностью структуры турмалина служат плоскости скользящего отражения, параллельные зеркальным плоскостям, идущие посередине между ними (см. рис. 1, а). Предложенное в [8] объяснение популярности моноклинных и ромбических кристаллических структур основано на присутствии в них таких плоскостей. Именно они komponуют в симметричные структуры "правые" и "левые" атомные фрагменты (блоки), которые в неживой природе возникают с равной вероятностью и в равных количествах в предкристаллизационной фазе вещества. Возможно, что в энергетическом плане присутствие этих плоскостей объясняет особо высокую стабильность ацентричной структуры турмалина и ее привлекательность для технических применений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C. et al. // Am. Mineral. – 2011. – **96**. – P. 895 – 913.
2. Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V. // Mineral. Magazine. – 2015. – **79**. – P. 997 – 1006.
3. Ertl A., Hughes J.M., Pertlic F. et al. // Can. Mineral. – 2002. – **40**. – P. 153 – 162.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
5. Bosi F., Balič-Zunič T., Surour A.A. // Am. Mineral. – 2010. – **95**. – P. 510 – 518.
6. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
7. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Russ. Chem. Rev. – 2015. – **84**, N 6. – P. 393 – 421.
8. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 2. – С. 411 – 418.