

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ МИНЕРАЛОВ И ЗАКОНЫ АТОМНОГО  
УПОРЯДОЧЕНИЯ

**Борисов С.В. (borisov@niic.nsc.ru), Магарилл С.А. (svetlana@niic.nsc.ru),  
Первухина Н.В. (pervukh@niic.nsc.ru)**

Западно-Сибирское отделение. Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН

THE CRYSTALLOGRAPHY OF MINERALS AND THE LAWS  
OF ATOMIC REGULARIZATION

**Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.**

West-Siberian Branch. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian  
Academy of Sciences

Кристаллографический анализ атомных структур, основанный на трех базисных теоремах решеточной кристаллографии Н.В. Белова и механико-волновой концепции кристаллического состояния (Борисов, 1992) постулирует, что механизмом, осуществляющим кристаллизацию, является упорядочение позиций атомов – или центров тяжести «жестких» атомных групп – системами параллельных равноудаленных плоскостей (кристаллографических плоскостей ( $hkl$ ) в образовавшемся кристалле). Возникающие спонтанные и разные для разных наборов атомов эти системы приводят к независимым псевдотрансляционным подрешеткам, которые при благоприятном исходе сопрягаются в рамках идеальной трансляционной решетки.

Кристаллографический анализ структур оксидов, фторидов, сульфидов и других соединений показал, что в их строении имеет место псевдотрансляционное упорядочение атомов, в первую очередь наиболее тяжелых, образующих подрешетки с параметрами в интервале 2 – 6 Å, по геометрии близких к гранецентрированной кубической, объемноцентрированной кубической, гексагональной с вакансиями (Борисов, 1996).

Универсальность этого явления дает основание считать псевдотрансляционное упорядочение атомов основным законом кристаллообразования. Это означает, что кристаллические структуры образуются на базе нескольких типов «скелетов». Узловые позиции в них заполняются разными сортами атомов, иногда в одной позиции статистически распределены два-три сорта. Конфигурация скелета стабильна по отношению к изменениям состава: при недостатке атомов в нем образуются вакансии, при избытке два атома могут занимать один узел.

Чтобы убедиться в наличии «скелетной» подрешетки, достаточно рассмотреть порошковую рентгенограмму кристалла. Интенсивные отражения в области  $d_{hkl}$  1.5-4.0 Å свидетельствуют об упорядочении

основных атомов структуры (с точки зрения механико-волновой концепции кристаллического состояния – это ее наиболее массивные частицы). Зная индексы сильных отражений и количество «тяжелых» атомов в элементарной ячейке, можно искать набор кристаллографических плоскостей, определяющих основной «скелет» структуры – их псевдотрансляционную подрешетку.

Сопоставляя результаты расчета параметров катионных подрешеток с ранее полученными для других групп природных и искусственных сульфидов (Борисов и др., 2009; Борисов и др., 2011<sub>1</sub>), а также с результатами по структурам оксидов и фторидов (Борисов и др., 1996), можно сделать вывод об универсальности строения этого определяющего облик структуры «силового каркаса». Так, например, почти идентичные по геометрии катионные скелеты минералов кудрявита (Cd,Pb)Bi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Борисов и др., 2011<sub>2</sub>), и грумиплюсита HgBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> отличаются только характером заполнения катионами позиций. Анализируя упорядочение атомов плоскостями с интенсивными отражениями, мы определяем основные параметры структуры, ее стабильную основу, в которой, конечно, могут иметь место дополнительные модуляции, увеличивая кратно объем и параметры основной подъячейки или двух-трех несоразмерных скелетных подъячеек.

Факт существования стандартных «скелетов» структур отражает последовательность процессов упорядочения позиций атомов при кристаллизации. На первом этапе образуется упорядоченность наиболее массивных компонентов структуры (в наших примерах – это тяжелые катионы). Псевдотрансляционная подрешетка эта сохраняется при дальнейшем упорядочении позиций более легких составляющих. Процесс идет до образования истинных трансляций. Стабильность «скелетов» структур подтверждается тем фактом, что при изменениях состава позиции катионов сохраняются, а их заполнение разными сортами атомов варьируется в больших пределах. Возникают случаи заполнения одного узла «скелета» двумя атомами, иногда кластерной группой, например, [Hg<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> в поярковите Hg<sub>3</sub>OCl или [S<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> в моелюите Pb<sub>6</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>14</sub>(S<sub>3</sub>).

Можно предполагать, что многие процессы трансформации структур с изменением состава, внешних условий и других обстоятельств идут при сохранении основного скелета. Наличие общего скелета у структур минералов разных, но близких составов объясняет наблюдаемые в природе факты их тесных ассоциаций, эпитаксиальных контактов, взаимных прорастаний. Проблемы морфотропных переходов, изоморфных замещений, твердофазных преобразований необходимо трактовать с учетом скелетных каркасов структур. К такому заключению приходят и специалисты, исследующие сложно организованные структуры с привлечением многомерной математики (superspace formalism) (Elcoro *et al.*, 2008).

Таким образом, в структурной минералогии утверждается понимание внутреннего единства кристаллического строения, отсутствие резких границ, вносимых часто лишь нашим формальным описанием. В отличие от кристаллохимических или топологических рассмотрений, распространенных

в современной научной литературе, кристаллографический анализ структур направлен на результат процессов упорядочения (кристаллизации). Для минералов выделяемая при этом энергия (теплота кристаллизации) составляет существенную долю от внутренней энергии кристалла, что определяет важную роль этих процессов. Универсальность типов катионных подрешеток дает основание полагать, что их образование – это начальная и наиболее энергоемкая стадия кристаллизации.

*Борисов С.В.* //1992. Журн. структ. химии. Т.33, №6. С. 123-130.

*Борисов С.В.* // Журн. структ. химии. 1996. Т. 37, №5. С. 909-915.

*Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.*//Журн. структ. химии. 2009. Т. 50, №5. С. 890-897.

*Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структ. химии. 2011<sub>1</sub>. Т. 52, №3. С. 533-539.

*Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.*// 2011<sub>2</sub>. Кристаллография. Т. 56, № 6, с. 1001–1006.

*Elcoro L., Perez-Mato J. M., Friese K., Petříček V., Balić -Zunić T., Olsen L. A.*  
// Acta Cryst. 2008. Vol. B64. P. 684–701.