

© Д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ, * П. К. БЕРНС**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛАМОЗИТА $\text{Pb}[\text{SiO}_3]$** S. V. KRIVOVICHEV, P. C. BURNS. CRYSTAL STRUCTURE OF SYNTHETIC ALAMOSITE $\text{Pb}[\text{SiO}_3]$ * Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9

** Университет Нотр-Дам, Нотр-Дам, Индиана, США

Crystals of synthetic alamosite were prepared by the hydrothermal techniques. Crystal structure of alamosite (monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 11.209(1)$, $b = 7.0410(8)$, $c = 12.220(1)$ Å, $\beta = 113.020(2)^\circ$, $V = 887.6(2)$ Å³) has been refined up to $R_1 = 0.047$ for 1201 reflections with $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$. There are three symmetrically independent Pb^{2+} cations within strongly asymmetrical coordination by oxygen atoms. This asymmetry is caused by the stereochemical activity of the unshared $6s^2$ electron pair on the Pb^{2+} cation. The basis of the structure is formed by the $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ chain of silicate tetrahedra running along $[101]$ with zigzagging by 12 tetrahedra. This high periodicity of silicate alamosite chain is explained by the stereoactivity of the Pb^{2+} cation electron pair determining, from one side, formation of strong $\text{Pb}^{2+}-\text{O}$ bonds, and, from the other side, such arrangement of Pb^{2+} cations in the structure which support formation of hollows to locate the electron pairs.

ВВЕДЕНИЕ

Аламосит PbSiO_3 — редкий силикат двухвалентного свинца — был открыт американскими минералогами Ч. Пэлачем и Г. Мервином (Palache, Merwin, 1909; Merwin, 1914) в местечке Аламос (Мексика), которое и дало название этому минералу. Впоследствии аламосит был также описан в намибийском месторождении Цумбел (Medenbach, Schmetzer, 1975). Кристаллографические параметры аламосита были изучены А. Л. Макеем (Maskau, 1952). Кристаллическая структура аламосита была расшифрована М. Боучером и Д. Пикором (Boucher, Peacor, 1968) и уточнена до $R = 11.1\%$. Высокое значение R -фактора, полученного для аламосита, по всей видимости, можно объяснить проблемами, связанными с введением поправки на поглощение. Как известно, поглощение рентгеновских лучей представляет собой значительную проблему для соединений двухвалентного свинца, ввиду диффузного многоэлектронного облака катиона Pb^{2+} .

Структура аламосита весьма примечательна. Ее основой являются вытянутые вдоль направления $[101]$ цепочки $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ связанных по вершинам кремнекислородных тетраэдров SiO_4 . Цепочки обладают необычно высоким значением периодичности (числа тетраэдров внутри трансляционно повторяющегося фрагмента цепочки). Для аламоситовой цепочки периодичность равна 12. Ф. Либау (Liebau, 1985; Либау, 1988) отмечает уникальность и редкость такой высокой периодичности, несмотря на простоту химической формулы минерала.

Целью настоящей работы является изложение результатов синтеза аламосита и уточнения его кристаллической структуры на синтетическом кристалле. Необходимо заметить, что использование синтетических аналогов минералов с целью выяснения основных особенностей их кристаллической структуры представляет собой особый интерес. Не все минералы найдены в природе в виде более или менее совершенных кристаллов, пригодных для структурного изучения. В этом случае могут быть использованы кристаллы синтетических аналогов минералов. Так, первые расшифровки структур шэннонита $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)$ и иригинита $[\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ были проведены именно на искусственных кристаллах (Krivovichev, Burns, 2000a, г; Сережкин и др.,

1973). На основе уточненных структурных параметров алаомозита мы также обсудим некоторые особенности его кристаллохимии в связи с кристаллохимией кислородных соединений двухвалентного свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы синтетического алаомозита были получены в гидротермальных условиях из смеси 0.100 г PbO, 0.115 г Na₂SiO₃ · 9H₂O и 5 мл H₂O. Смесь была помещена в тефлоновую капсулу. Путем прибавления нескольких капель водного раствора KOH pH смеси было доведено до ≈ 10.0. Капсула была помещена в автоклав, который выдерживался при температуре 220 °C в течение 17 ч, после чего автоклав был охлажден. На его дне среди других продуктов синтеза были обнаружены слегка сероватые полупрозрачные кристаллы синтетического алаомозита длиной до 0.1 мм.

Кристалл, отобранный для монокристалльного рентгеноструктурного анализа, был установлен на трехкружном дифрактометре фирмы Bruker, оснащенном плоским CCD (charge-coupled device) детектором рентгеновских лучей. Интенсивности были собраны в пределах более чем полусферы Эвальда с шагом сканирования 0.3° по оси ω (при экспозиции 45 с на один снимок). Интенсивности были переведены в квадраты структурных амплитуд путем введения обычных поправок при помощи брукерской программы SAINT. Поправка на поглощение была введена полуэмпирическим методом путем моделирования кристалла как эллипсоида. Кристаллографические параметры и параметры уточнения следующие:

Химическая формула	Pb[SiO ₃]
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа; Z	<i>P</i> 2/n; 8
Параметры ячейки при 293(2)K	<i>a</i> = 11.209(1) Å <i>b</i> = 7.0410(8) Å <i>c</i> = 12.220(1) Å <i>β</i> = 113.010(2)°
Объем ячейки	887.6(2) Å ³
Плотность (выч.)	6.36 г · см ⁻³
Излучение	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Дифрактометр	Bruker CCD
Число независимых рефлексов	2114
Число рефлексов с [<i>I</i> > 2σ]	1201
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14; -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9; -16 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Коэффициент абсорбции μ	57.195 мм ⁻¹
<i>R</i> (<i>F</i> ²), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.047, 0.089
<i>S</i>	0.865

В качестве стартового набора координат были использованы координаты, полученные для алаомозита ранее (Boucher, Reacor, 1968). Атомные координаты и параметры смещений атомов в структуре алаомозита приведены в табл. 1, длины и углы связей — в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В структуре алаомозита имеют место три симметрично независимых катиона Pb²⁺. Их координация изображена на рис. 1. Характерна резкая асимметрия в распределении химических связей Pb—O в пределах конфигураций, показанных на рис. 1. На этом рисунке связи Pb—O длиной менее 2.6 Å выделены утолщенными (двойными) линиями, остальные связи (2.6—3.3 Å) показаны простыми линиями. Как ясно видно,

Таблица 1

Координаты и параметры смещений (\AA^2) атомов в структуре синтетического аламосита
Coordinates and parameters of displacement (\AA^2) for atoms in the structure of synthetic alamosite

Атом	x	y	z	U_{eq}
Pb(1)	0.54534(8)	0.0647(1)	0.67411(7)	0.0155(2)
Pb(2)	0.40944(8)	0.3845(1)	0.84641(7)	0.0150(2)
Pb(3)	0.29909(8)	0.3047(1)	0.09970(7)	0.0158(2)
Si(1)	0.6168(5)	0.1280(8)	0.1545(5)	0.009(1)
Si(2)	0.5293(5)	0.4066(8)	0.3913(5)	0.009(1)
Si(3)	0.7126(6)	0.1823(7)	0.9624(5)	0.009(1)
O(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.023(5)
O(2)	$\frac{3}{4}$	0.227(3)	$\frac{3}{4}$	0.007(4)
O(3)	0.638(1)	0.238(2)	0.455(1)	0.016(3)
O(4)	0.659(1)	0.053(2)	0.045(1)	0.008(3)
O(5)	0.507(1)	0.293(2)	0.109(1)	0.011(3)
O(6)	0.574(1)	0.948(2)	0.210(1)	0.010(3)
O(7)	0.408(1)	0.285(2)	0.304(1)	0.017(3)
O(8)	0.424(1)	0.426(2)	0.669(1)	0.018(3)
O(9)	0.629(1)	0.372(2)	0.913(1)	0.019(3)
O(10)	0.715(1)	0.048(2)	0.857(1)	0.010(3)

Таблица 1 (продолжение)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	0.0183(5)	0.0199(5)	0.0108(4)	0.0006(3)	0.0083(4)	-0.0025(4)
Pb(2)	0.0132(5)	0.0177(5)	0.0161(4)	0.0004(4)	0.081(4)	0.0003(4)
Pb(3)	0.0128(5)	0.0183(5)	0.0158(5)	0.0010(4)	0.0049(4)	0.0005(4)
Si(1)	0.008(3)	0.011(3)	0.005(3)	0.000(2)	0.000(2)	-0.001(2)
Si(2)	0.008(3)	0.012(3)	0.008(3)	-0.001(2)	0.005(2)	0.001(2)
Si(3)	0.011(3)	0.007(3)	0.008(3)	-0.003(2)	0.004(2)	-0.003(2)

более короткие (и более прочные) связи расположены по одну сторону от катионов Pb^{2+} , образуя конфигурации PbO_3 для Pb(1) и PbO_4 для Pb(2) и Pb(3). Каждая из этих конфигураций может быть описана как производная от октаэдра PbO_6 . Группа PbO_3 может быть получена удалением из октаэдра PbO_6 трех атомов кислорода, образующих одну из шести его треугольных граней. Группа PbO_4 может быть образована из октаэдра PbO_6 удалением двух атомов кислорода, составляющих ребро октаэдра. И в том и в другом случае короткие связи сосредоточены в половине координационной сферы. Такой тип координации характерен для катионов со стереоактивной неподеленной парой электронов и, в частности, катионов Pb^{2+} со стереоактивной парой $6s^2$ (Krivovichev, Burns, 2000a, б, в, 2003; Li e. a., 2000, и др.). Химические условия стереоактивности неподеленной электронной пары рассмотрены С. В. Кривовичевым и С. К. Филатовым (2000). Электронная пара $6s^2$ на катионе Pb^{2+} стереоактивна в том случае, если в структуре присутствуют сильные основания, такие как «дополнительный» анион O^{2-} или группа OH^- . В структуре аламосита роль таких оснований играют анионы O^{2-} , входящие в состав тетраэдров SiO_4 и связанные только с одним катионом Si^{4+} . Валентные требования этих анионов удовлетворены связью $\text{Si}-\text{O}$ лишь наполовину [валентное усилие связи $\text{Si}^{4+}-\text{O}$ составляет в среднем 1 валентную единицу (в. е.)] и они способны к образованию достаточно прочных связей $\text{Pb}^{2+}-\text{O}$. Последнее обстоятельство способствует проявлению стереоактивности неподеленной пары электронов, которая представляет собой электронное облако, резко асимметричное и локализованное на некотором расстоянии от ядра атома Pb.

Таблица 2

Длины (Å) и углы (град) связи в структуре синтетического аламосита
Bond lengths (Å) and bond angles (degrees) in the structure of synthetic alamosite

Связь	Характеристика	Связь	Характеристика	
Pb(1)	-O(6)a	2.30(1)	-O(6)g	1.60(1)
	-O(10)	2.30(1)	-O(5)	1.62(1)
	-O(7)b	2.51(1)	-O(2)	1.648(9)
	-O(10)c	2.86(1)	-O(4)	1.68(1)
	-O(8)	2.87(1)	<Si(1)-O>	1.64
Pb(2)	-O(3)b	2.95(1)	-O(8)a	1.58(1)
	-O(8)	2.26(1)	-O(7)	1.61(1)
	-O(9)	2.27(1)	-O(1)	1.626(5)
	-O(5)a	2.43(1)	-O(3)	1.66(1)
	-O(6)a	2.47(1)	<Si(2)-O>	1.62(1)
	-O(5)d	3.03(1)	-O(10)	1.61(1)
	-O(2)	3.23(1)	-O(9)	1.61(2)
Pb(3)	-O(5)	2.29(1)	-O(3)c	1.63(1)
	-O(7)	2.32(1)	-O(4)d	1.63(1)
	-O(9)a	2.44(1)	<Si(3)-O>	1.62
	-O(10)b	2.55(1)	Угол связи	
	-O(7)e	2.98(1)	Si(2)-O(1)-Si(2)	180.0
	-O(4)f	3.21(1)	Si(1)-O(2)-Si(1)	130(1)
			Si(2)-O(3)-Si(3)	148.1(9)
		Si(1)-O(3)-Si(3)	127.3(8)	

a: -x+1, -y+1, -z+1; b: -x+1, -y, -z+1; c: -x+3/2, y, -z+3/2; d: x, y, z+1; e: -x+1/2, y, -z+1/2; f: -x+1, -y, -z; g: x, y-1, z; h: -x+1/2, y, -z+3/2; i: -x+1, -y+1, -z+2

Группировки PbO_3 и PbO_4 дополняются несколькими слабыми связями $\text{Pb}^{2+}-\text{O}$ (2.85—3.3 Å) (рис. 1). Анализ сумм валентностей связей на катионах проведен при помощи параметров, полученных С. В. Кривовичевым и И. Д. Брауном (Krivovichev, Brown, 2001) для связей $\text{Pb}^{2+}-\text{O}$, и параметров из работы И. Д. Брауна и Д. А. Альтерматта (Brown, Altermatt, 1985) для связей $\text{Si}^{4+}-\text{O}$. Суммы валентностей связей, сходящихся на катионах, составляют 1.78, 2.01, 1.88, 3.87, 4.07 и 4.04 в.е. для Pb(1), Pb(2), Pb(3), Si(1), Si(2) и Si(3) соответственно.

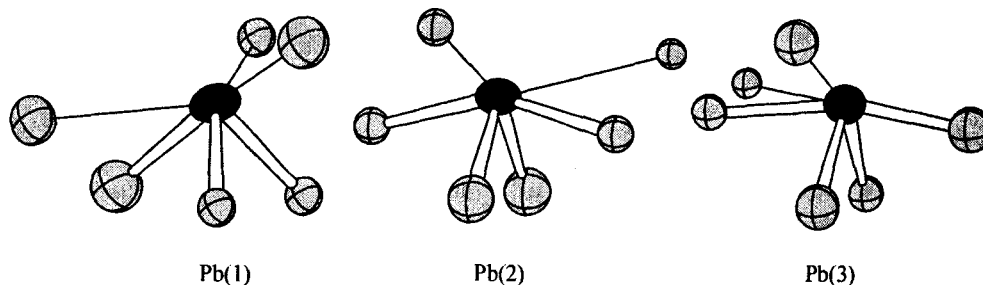


Рис. 1. Координация катионов Pb^{2+} в структуре аламосита.

Связи $\text{Pb}-\text{O}$ длиной менее 2.6 Å выделены утолщенными (двойными) линиями, остальные связи (2.6—3.3 Å) показаны простыми линиями.

Fig. 1. Coordination of Pb^{2+} cations in the structure of alamosite; the $\text{Pb}-\text{O}$ bonds shorter than 2.6 Å are shown as double lines; other bonds (2.6—3.3 Å) — single lines.

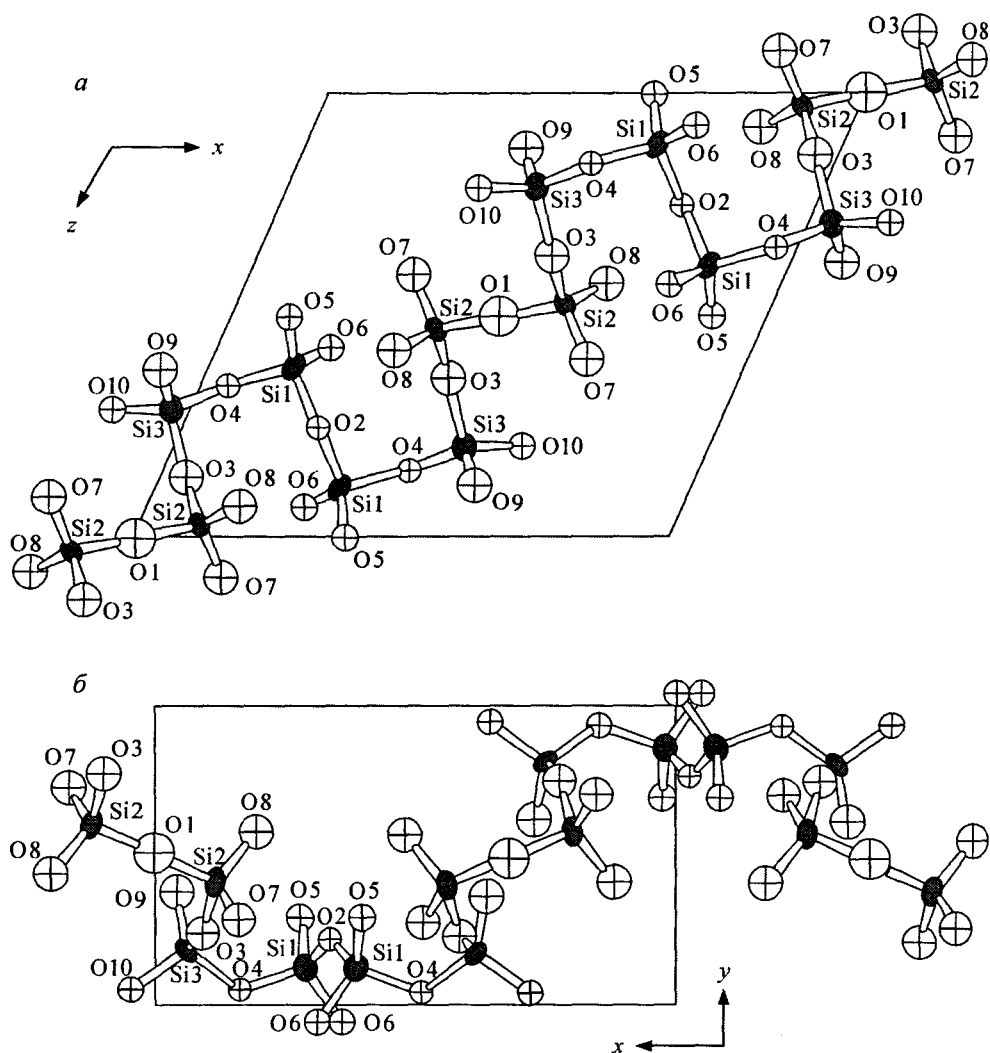


Рис. 2. Цепочка кремнекислородных тетраэдров в структуре аламосита в проекции на плоскость (010) (а) и вдоль оси *c* (б).

Fig. 2. Chain of silicate tetrahedra in the structure of alamosite in projection on the (010) plane (a) and along the *c* axis (b).

Наиболее интересным элементом структуры аламосита является цепочка $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ из кремнекислородных тетраэдров (рис. 2). Вид этой цепочки вдоль оси *b* представлен на рис. 2, а. Цепочка вытянута вдоль $[\bar{1}01]$ и имеет зигзагообразное строение. Зигзаг цепочки содержит шесть тетраэдров SiO_4 . К этому зигзагу добавляется модуляция (волнообразный изгиб) цепочки с амплитудой около $b/2$, что хорошо видно из рис. 2, б. Зигзагообразное строение цепочки и ее модуляция обуславливают периодичность цепочки величиной в 12 тетраэдров.

Причину зигзагообразности цепочки, по всей видимости, следует искать во влиянии катионов Pb^{2+} . Катионы Pb(1) и Pb(2) образуют весьма сильные связи Pb—O, связывающие между собой каждый первый и четвертый тетраэдр SiO_4 внутри цепочки (рис. 3, а), что схематично показано на рис. 3, б. Здесь каждый тетраэдр изображен как белая вершина, тогда как катион Pb^{2+} — как черная вершина.

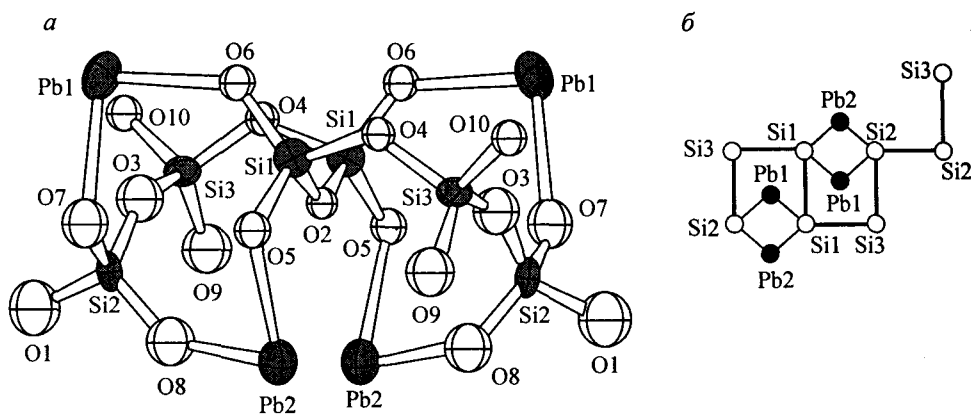


Рис. 3. Координация кремнекислородной цепочки катионами Pb^{2+} (а) и схематичное изображение зигзагообразного строения цепочки по отношению к катионам Pb^{2+} (б).

Fig. 3. Coordination of silicate chain by Pb^{2+} cations (a) and schematic representation of zigzag conformation of the chain in relation to the Pb^{2+} cations (b).

Чтобы объяснить модуляцию цепочки вдоль оси b , необходимо упомянуть одну интересную особенность структур соединений катионов с неподеленными электронными парами, а именно — существование в этих структурах определенных полостей, в которых, по всей видимости, локализованы неподеленные пары сразу от нескольких катионов. Эти полости могут иметь характер камер, каналов или прослоек. Целесообразно назвать их *полостями локализации неподеленных пар* (англоязычным эквивалентом являются термины lone-pair micelle или self-containment of lone electron pairs). Причины образования таких полостей в структурах с тяжелыми катионами (Se^{4+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+} и др.) пока до конца не ясны. Предполагается, что определенную роль здесь играет притяжение катионов $Pb^{2+}-Pb^{2+}$, чему в последнее время появилось множество свидетельств¹ (Габуда, Козлова, 1997; Рууко, 1997; Gabuda e.a., 1999). В структуре алаомзита эти полости слегка вытянуты и ориентированы вдоль $[101]$, с чем и связан изгиб кремнекислородных цепочек, вытянутых вдоль $[101]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение целесообразно попытаться ответить на вопрос, поставленный Ф. Либау (1988): почему кремнекислородная цепочка в алаомзите имеет периодичность 12, тогда как в других соединениях состава $M^{2+}SiO_3$ топологически идентичные цепочки имеют значения периодичности 2 ($MgSiO_3$ — энстатит, клиноэнстатит), 3 ($CaSiO_3$ — волластонит) и 5 ($MnSiO_3$ — родонит)? Наиболее убедительным ответом на этот вопрос представляется особенная электронная конфигурация катиона Pb^{2+} , заключающаяся в обладании этим катионом неподеленной электронной пары $6s^2$, которая при определенных условиях становится стереоактивной. Стереоактивность электронной пары определяет, с одной стороны, образование катионом Pb^{2+} сильных связей $Pb^{2+}-O$, необходимых для асимметричной координации, а с другой стороны, обуславливает такое расположение катионов Pb^{2+} в структуре, которое способствует образованию полостей локализации электронных пар.

¹ Наиболее ярким «минералогическим» свидетельством таких взаимодействий является отсутствие спайности у массивота PbO — тетрагонального оксида свинца, имеющего ярко выраженную слоистую структуру. С. П. Габуда и соавторы (Gabuda e.a., 1999) полагают, что причина этого состоит в сильных катион-катионных взаимодействиях $Pb^{2+}-Pb^{2+}$.

Список литературы

- Габуда С. П., Козлова С. Г. ЯМР и катион-катионные взаимодействия с участием неподеленных 2 электронных пар // Журн. структ. хим. 1997. Т. 38. С. 173—195.
- Кривовичев С. В., Филатов С. К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
- Либав Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988.
- Серезжин В. Н., Чуваев В. Ф., Ковба Л. М., Трунов В. К. Кристаллическая структура синтетического иригинита // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 873—876.
- Boucher M. L., Peacor D. R. The crystal structure of alamosite, $PbSiO_3$ // Zs. Krist. 1968. Bd 126. S. 98—111.
- Brown I. D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // Acta Cryst. 1985. Vol. B41. P. 244—247.
- Gabuda S. P., Kozlova S. G., Terskikh V. V. et al. 207Pb NMR study of novel Pb-Pb chemical bonding in lead monoxides, α -PbO and β -PbO // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 305. P. 353—358.
- Krivovichev S. V., Brown I. D. Are the compressive effects of encapsulation an artifact of the bond valence parameters? // Zs. Krist. 2001. Vol. 216. P. 245—247.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. I. Crystal structure of synthetic shannonite, $Pb_2O(CO_3)$ // Miner. Mag. 2000a. Vol. 64. P. 1063—1068.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic «plumbonacrit», $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$ // Miner. Mag. 2000b. Vol. 64. P. 1069—1076.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. III. Crystal structure of $Pb_3O_2(CO_3)$ and $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ // Miner. Mag. 2000b. Vol. 64. P. 1077—1088.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. II. The structure and formula of iriginite // Canad. Miner. 2000r. Vol. 38. P. 847—851.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of lead oxide phosphates: crystal structures of $Pb_4O_5(PO_4)_2$, $Pb_8O_5(PO_4)_2$ and $Pb_{10}(PO_4)_6O$ // Zs. Krist. 2003. Vol. 218. P. 357—365.
- Li Y., Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of lead oxide hydroxide nitrates. I. The crystal structure of $[Pb_6O_4](OH)(NO_3)(CO_3)$ // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 153. P. 365—370.
- Liebau F. Structural chemistry of silicates. Springer, 1985. 348 p.
- Mackay A. L. The unit cell and space-group of alamosite ($PbSiO_3$) // Miner. Mag. 1952. Vol. 29. P. 933—954.
- Merwin H. E. The optical properties of azurite and alamosite // J. Wash. Acad. Sci. 1914. N 4. P. 253—254.
- Palache C., Merwin H. E. Alamosite, a new lead silicate from Mexico // Amer. J. Sci. 1909. Vol. 27. P. 399—401.
- Pyukö P. Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 597—636.

Поступила в редакцию
3 февраля 2004 г.

УДК 549.621.4 + 548.734 + 548.736.6

ЗВМО, № 5, 2004 г.
Zapiski VMO, N 5, 2004

© Д. чл. А. Н. САПОЖНИКОВ, д. чл. В. И. ЛЕВИЦКИЙ, Д. И. ЧЕРЕПАНОВ, Л. Ф. СУВОРОВА,
Л. А. БОГДАНОВА

О ВЛИЯНИИ ХЛОРА НА КОНФИГУРАЦИЮ КАРКАСОВ КАНКРИНИТОПОДОБНЫХ МИНЕРАЛОВ

A. N. SAPOZHNIKOV, V. I. LEVITSKY, D. I. CHEREPANOV, L. F. SUVOROVA, L. A. BOGDANOVA.
ABOUT INFLUENCE OF CHLORINE UPON THE FRAMEWORK CONFIGURATION IN
CANCRINITE-LIKE MINERALS

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а; e-mail: sapozh@igc.irk.ru

Touunkite with the perfect structure has been discovered in host metasomatites of the Tultuy lazurite deposit in Baikal region. It occurs in association with calcite, diopside, afghanite, anisotropic and isotropic lazurites. The mineral is trigonal, diffraction class 3, cell parameters $a = 12.753$, $c = 32.257$ Å. Recalculation of microprobe analysis data by 12 (Si + Al), with $Z = 6$, provides the following its formula: $(Ca_{2.58}Na_{5.18}K_{0.15})_{7.91}(Si_{5.99}Al_{6.01})_{12}O_{24}(SO_4)_{1.83}Cl_{1.33}$. The model of its structure out of 114 independent at-