

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

НОВЫЕ СИЛИКАТЫ СВИНЦА: СТРУКТУРЫ
И ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ© 2021 г. Е. Л. Белоконева^{1,*}, Т. А. Еремина¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы нового сложного слоевого силиката-карбоната свинца $\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.7} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ и силиката-германата свинца $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_{2.74}(\text{OH})_{1.26}]$, родственного ганомалиту. Соединения кристаллизуются в пр. гр. $P31m$ и $P\bar{6}$ соответственно. Для новых соединений, как и для многих силикатов и силикатов-германатов свинца, характерны разупорядочение, широкий изоморфизм и дефекты в позициях, которые заселяют крупные катионы, а также изоморфизм замещений атомов Ge и Si в тетраэдрах. Сходство и различие новых соединений свинца с исследованными ранее выявлено в рамках традиционного кристаллохимического и тополого-симметричного анализа строения. Описаны структурные взаимосвязи плюмбонакрит–новый силикат-карбонат–синтетический борат-силикат свинца и апатит–назонит–ганомалит–синтетический силикат свинца. Выявлены политипный характер, гомологические ряды и предложена буквенная символика, передающая симметричные законы строения.

DOI: 10.31857/S0023476121010021

ВВЕДЕНИЕ

Строение силикатов, основных минералов земной коры, детально проанализировано в отношении комбинаций кремнекислородных тетраэдров от простейших изолированных группировок до сложнейших каркасов [1, 2]. Соединения данного класса многочисленны, разнообразны по составу и не только известны в природе, но и получены синтетическим путем. Высокая термическая устойчивость и механическая прочность, а также проявление кристаллами важных в приложении свойств вызывают большой интерес и делают их перспективными материалами.

Германий – аналог кремния, однако вследствие большего ионного радиуса демонстрирует не только тетраэдрическую, но и октаэдрическую координацию, которая для кремния, как правило, достижима лишь при высоких давлениях [1]. Исключением являясь минералы группы этрингита, в структурах которых атомы кремния координированы в октаэдре гидроксильными группами. Они относятся к классам сульфатов-карбонатов (таумасит, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), сульфатов (коттенгеймит, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), и сульфатов-сульфитов (хильшерит, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{SO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) [3]. Для пары элементов Si–Ge типичны изоморфные замеще-

ния в общей тетраэдрической позиции, такие соединения относятся к силикатам-германатам. Их число невелико по сравнению с силикатами, они повторяют их структуры, а также структуры фосфатов и арсенатов с тетраэдрическими группами. Известны, например, аналоги минералов санборнита, миларита, альбита, перриерита, фармакоцидериата, рихтерита, апатита, граната, сфена, а также разнообразных цеолитов согласно базе данных [3].

В последнее время получены и исследованы новые смешанные германаты-силикаты свинца с преобладанием кремния: представители структурного семейства $\text{Cs}_2\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_2\text{O}_7]$ [4], $\text{Rb}_2\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33})_2\text{O}_7]$, $\text{Li}_6\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})\text{O}_4]_2(\text{OH})_2$ [5]; германат-силикатный аналог назонита $\text{Pb}_8\text{K}_{1.68}\text{Na}_{0.32}[(\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35})_2\text{O}_7]$ [6]; полярный германат-силикат с волластонитовой цепочкой и широким изоморфизмом замещений во многих позициях каркасной структуры $\text{K}_{1.46}\text{Pb}_{1.54}\text{Ca}[(\text{Si}_{0.77}\text{Ge}_{0.23})_3\text{O}_9](\text{OH})_{0.54} \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$ [7].

Силикаты свинца не столь многочисленны, к ним следует отнести: алаомозит $\text{Pb}[\text{SiO}_3]$ [8] с двенадцатичленной витой цепочкой; синтетические $\text{Pb}_2[\text{SiO}_3]\text{O}$ с четверными кольцами [9, 10] и $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17} = \text{Pb}_{11}\text{O}_6[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$ [11] с орто- и диорторадикалами; $\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, изоструктурный

барисилиту $Pb_8Mn[Si_2O_7]$ [12, 13]; плюмбофиллит $Pb_2[Si_4O_{10}]$ [14] со слоевым радикалом; синтетический $Pb_7Si_6O_{19} = Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ [15] со сложными изолированными силикатными группировками, а также новый кубический ортосиликат $\{Pb_4O(OH)_2\}[SiO_4]$ [16]. Весьма распространены соединения свинца с комплексными радикалами — алюмосиликаты, боросиликаты, имеющие дополнительные анионы и катионы. К ним можно отнести ортосиликат $Pb_4[SiO_4]Cl_4(Br_4)$ [17], карбонатный $Pb[Al_2Si_2O_8]$ [18], слоевые сложные структуры хиттшеита $Ba_2Ca_5Mn_2Fe_2Pb_{18}[Si_{30}O_{96}]Cl \cdot 6H_2O$ [19], синтетического $(Pb_{4.8}Na_{1.2})[Si_8(Si_{1.2}B_{0.8})O_{25}]$ [20], бритвинита $Pb_{15}Mg_9[Si_{10}O_{28}](CO_3)_2(BO_3)_4(OH)_{12}O_2$ [21], молибдофиллита $(Pb_4O)_2Mg_9[Si_{10}O_{28}](OH)_8(CO_3)_3 \cdot H_2O$ [22] и роймиллерита $Pb_{24}Mg_9[Si_9AlO_{28}][SiO_4](BO_3)(CO_3)_{10}(OH)_{14}O_4$ [23].

Представляло интерес продолжить поиск новых сложных силикатов и силикатов-германатов свинца, а также исследовать их структуры и перспективы дальнейших возможных применений. В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования нового сложного слоевого силиката-карбоната свинца и силиката-германата свинца, родственного ганомалиту. Проведен традиционный и тополого-симметричный кристаллохимический анализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Кристаллы $Pb_{19.4}Na_{1.9}[Si_{10}O_{25}](CO_3)_9(OH)_{12.7} \cdot 1.3H_2O$ (I) получены в гидротермальных условиях. Массовые соотношения оксидов в системе составляли $PbO : SiO_2 = 1 : 1$. Синтез проводили в высококонцентрированных растворах Na_2CO_3 (20 мас. %) в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $T = 270–280^\circ C$ и $P = \sim 70–90$ атм. Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний — возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Время взаимодействия составляло 18–20 сут, что было необходимо для полного завершения реакции, после чего продукты эксперимента промыли водой. Кристаллы $Pb_{4.37}[(Ge_{0.7}Si_{0.3})_2O_7][(Ge_{0.6}Si_{0.4})O_3(OH)]$ (II) были получены в тех же условиях при массовых соотношениях оксидов в системе $PbO : SiO_2 : GeO_2 = 1 : 1 : 2$ в высококонцентрированных растворах Cs_2CO_3 (20 мас. %). В белой и светло-серой массе в первом опыте основную фазу (~60% выхода) представляли ограненные серые и бесцветные блестящие кристаллы в виде крупных сростков, оказавшиеся кристаллами синтетического церуссита $PbCO_3$ согласно параметрам ромбической ячейки. Кристаллы I были

второй морфологической разновидностью, их выход ~10%. Они представляли собой блестящие, плоские, тонкие (иногда слюдоподобные) пластинки гексагонального облика, прозрачные и бесцветные. Кристаллы II были бесцветные и слегка розоватые, прозрачные и полупрозрачные, в форме гексагональных призм и пластинок, их выход составлял ~20%.

Параметры решеток определяли на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. По параметрам соединение I близко к $Na_5Ti(PO_4)_3$ и другим представителям группы NASICON. Соединение II родственно минералу ганомалиту и его синтетическому аналогу $Pb_5[Si_2O_7][SiO_4]$ [3, 24]. Состав кристаллов был определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растворного электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие в соединении I атомов Pb, Si, Na, а в соединении II — Pb, Si, Ge. Тест на генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) [25] выявил слабый сигнал в случае соединения I и близкий к нулевому в случае II.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры ячейки фазы I сопоставляли с тригональным фосфатом и другими представителями NASICON, однако аналогия состава вызывала сомнения, в связи с чем была проведена структурная расшифровка. Для съемки выбран небольшой по размеру и наиболее совершенный прозрачный тонкий уплощенный монокристалл (табл. 1). Трехмерный экспериментальный набор для определения структуры получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Bruker SMART APEX DUO с CCD-детектором при температуре 100 К, использовали MoK_{α} -излучение и графитовый монохроматор. Обработка данных выполнена по программе Bruker APEX2 [26]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXS [27] без предварительного знания химической формулы.

Предложенная пр. гр. $P\bar{3}$ противоречила наблюдаемому, хотя и небольшому, сигналу ГВГ. Анализ погасаний не выявил элементов симметрии решетки R, поэтому возможными были группы $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}$, $P321$, $P312$ по аналогии с NASICON, однако ни одна из них не давала удовлетворительного результата (исходная формула в расчетах была взята при замене сортов атомов). Наиболее низкосимметричная группа $P\bar{3}$ (с достоверным элементом симметрии) и увеличенное число атомов Pb в исходной формуле в расчете прямыми методами позволили получить позиции ряда тяжелых (Pb) и “полутяжелых” (Si) атомов. Их расположение в проекции на плоскость ab указывало на вероятное присутствие апофемальной зеркальной плоскости, и повторный расчет был вы-

полнен уже в группе $P31m$. В результате последовательных приближений найдены 11 позиций атомов Pb, четыре позиции атомов Si и ряд позиций атомов O при $R_{hkl} \sim 0.12$. Оценка поглощения показала, что оно существенно в образце. Была введена полуэмпирическая поправка по эквивалентам с использованием программы SADABS [28]. В двух позициях Pb9 и Pb11 тепловые смещения и межатомные расстояния были завышены. С учетом присутствия атомов Na в составе кристаллов в этих позициях были заданы атомы изоморфной примеси. Соотношение двух элементов определено путем пошагового варьирования и уточнения модели, включая параметры смещения. На картах разностных синтезов электронной плотности обнаружены три пика электронной плотности в треугольной координации атомов O (всего было найдено 18 атомов O) с расстояниями, характерными для связи C—O, что отвечало карбонатным группам. Заселенность позиции Pb7 существенно меньше единицы. Ее уточняли путем варьирования, контролируя параметры смещения атома свинца. Задать в данной позиции атомы другого сорта или исключить ее из модели было нельзя. Кроме того, она была расщеплена, как и позиция атомов Pb в зонтичной координации, что наблюдалось ранее [4]. Заключительное уточнение МНК позиционных параметров и тепловых смещений выполнено в анизотропном приближении для тяжелых атомов и атомов кремния и изотропном для атомов кислорода и углерода с использованием комплекса программ SHELXL [27]. Отметим, что наибольшие погрешности характерны для сильного базального рефлекса 002, что связано с анизотропией формы кристалла, поглощением и разупорядочением в структуре. Учет аномального рассеяния Mo-излучения и варьирование весовой схемы позволили снизить фактор расходимости до $R_{hkl} = 7.17\%$. Параметр Флэка составил 0.09(4), что указывало на правильно определенную абсолютную конфигурацию. Оцененный баланс валентных усилий указывал на то, что четыре позиции атомов соответствовали OH-группам, а одна была смешанной, в которой размещались и OH-группа, и молекула воды, поскольку она координировала лишь один атом Pb1. С учетом кратностей позиций пр. гр. $P31m$ и погрешностей определения коэффициентов заключительную электронейтральную формулу можно записать как $Pb_{19.4}Na_{1.9}[Si_{10}O_{25}](CO_3)_9(OH)_{12.7} \cdot 1.3H_2O$, $Z = 1$. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые смещения атомов — в табл. 2. Информация о структуре имеется в банке данных CCDC (CSD), номер депозита 2012459.

По параметрам ячейки фаза II аналогична силикату ганомалиту $Pb_9Ca_3Mn[Si_2O_7]_3[SiO_4]_3$ и

изоструктурному синтетическому германату $Pb_5[Ge_2O_7][GeO_4]$. Присутствие в составе образца и атомов Si, и атомов Ge вызывало интерес к структурному исследованию, а также к сопоставлению строения силикатов и германатов свинца в данном структурном типе. Для съемки был выбран небольшой по размерам и наиболее совершенный кристалл в форме тригональной призмы с пинакоидом (табл. 1). Трехмерный экспериментальный набор для определения структуры получен и обработан как в случае фазы I, но при другой температуре. Структура ганомалита была решена первоначально в пр. гр. $P\bar{6}$ и затем уточнена с использованием образца из того же месторождения с понижением симметрии — в пр. гр. $P3$, что, однако, не улучшило результаты уточнения проблемных заселенностей позиций и длин связей, как это проанализировано в [24]. Структуру синтетического германата свинца также определяли в пр. гр. $P\bar{6}$ и $P3$, для исследования использовали рентгено- и нейтрондифракционные методы, монокристаллы и порошки, метод Ритвельда [24].

Несмотря на явную структурную аналогию, первоначально расчет для фазы II был выполнен прямыми методами с использованием SHELXS в пр. гр. $P3$. Получены позиции катионов, соответствующие позициям в структуре ганомалита с учетом различия составов, структурные модели полностью совпали. Анализ расположения атомов с использованием программы WINATOM [29] показал, что имеется зеркальная плоскость m_c , и нет оснований для занижения симметрии. Дальнейшее уточнение структуры проводили в надгруппе $P\bar{6}$ ($P3/m$), переход к ней сопровождался изменением кратностей соответствующих позиций атомов. Тепловые смещения атомов и межатомные расстояния свидетельствовали о необходимости учета изоморфных замещений в тетраэдрах, занятых одномерными Si и Ge. Их соотношение подбирали описанным выше способом, анализируя фактор расходимости, тепловые смещения и межатомные расстояния. Пик вблизи атома Pb1 указывал на то, что данная позиция расщеплена. Заселенности основной и дополнительной позиций были найдены путем варьирования и уточнения, как и в предыдущем случае. В ряде позиций наблюдался дефицит атомов свинца (Pb2, Pb4 и особенно Pb6). Уточнение позиционных параметров и тепловых смещений всех атомов, кроме O1, O7 и Pb11, в анизотропном приближении выявило рацемическое двойникование, которое было введено в уточнение. Соотношение компонент двойника составило 0.528 : 0.472. В ходе уточнения варьировали весовую схему и вводили поправку на аномальное рассеяние. Оценка баланса валентных усилий показала, что неполное заселение позиций атомами

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур **I** и **II**

Химическая формула	$\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (I)	$\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_3(\text{OH})]$ (II)
<i>M</i>	5529.64	1254.00
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тригональная, <i>P31m</i> , 1	Гексагональная, $\bar{P}6$, 3
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	9.149(1), 21.566(2)	10.079(3), 10.444(3)
<i>V</i> , Å ³	1563.4(3)	918.7(5)
<i>D_x</i> , г/см ³	5.765	6.800
Излучение		MoK _α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	52.456	64.78
<i>T</i> , К	100	150
Размер образца, мм	0.275 × 0.125 × 0.025	0.075 × 0.075 × 0.15
Дифрактометр		Bruker APEX II
Тип сканирования		Ω
θ_{max}	30.56	28.59
Пределы <i>hkl</i>	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -30 \leq l \leq 30$	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$
Количество рефлексов измеренных/независимых/с $I \geq 1.96\sigma(I)/R_{\text{вер}}$	20367/3528/2894/0.144	10671/1600/1519/0.0811
Метод уточнения		МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1264P)^2 + 38.1638P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1132P)^2 + 5.6749P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	131	92
<i>R_{all}</i>	0.0894	0.0642
<i>R_{gt}</i> , <i>R_{wgt}</i>	0.0717, 0.1874	0.0613, 0.1651
<i>S</i>	1.03	1.127
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-3.63/9.75	-5.082/5.093
Программы		SHELX

Pb приводило к некоторому избыточному отрицательному заряду в формуле. По-видимому, вклад валентных усилий лишь (Ge,Si)2-тетраэдра с увеличенным расстоянием и Pb5-катиона в O2-позицию свидетельствовал, что она отвечает преимущественно (OH)-группе, что согласуется с условиями гидротермального синтеза кристаллов. Заключительная формула образца $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_{2.74}(\text{OH})_{1.26}]$, $Z = 3$. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, 2. Информация о структуре имеется в банке данных CCDC (CSD), номер депозита 2012462.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура нового силиката-карбоната **I** носит ярко выраженный слоистый характер (рис. 1). В ней можно выделить силикатные и карбонатные фрагменты. Силикатный радикал представлен двойным слоем, т.е. слоем из диортогрупп (средние расстояния Si—O в четырех

независимых тетраэдрах 1.57, 1.60, 1.52 и 1.61 Å), схожим со слоем в $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$, структура которого была определена в пр. гр. $R\bar{3}c$. Она состоит из силикатных слоев, обрамленных (Si,B)-тетраэдрами, вершины которых ориентированы вовне. Их треугольные основания представляют собой грани незанятого октаэдра внутри двойного слоя, что роднит данную структуру с барисилитом, где октаэдр занят атомом свинца. Симметрия блока из октаэдра и шести тетраэдров отвечает 32 , в то время как в новом полярном соединении с пр. гр. *P31m* локальная симметрия слоя включает в себя зеркальную псевдоплоскость m_z помимо реальной оси 3 ($3/m = \bar{6}$). Позиция Pb11 внутри слоя координирована полуоктаэдром за счет нарушающих псевдосимметрию $3/m$ двух тетраэдров Si3—Si4 (рис. 1в), в то время как остальные атомы ей подчиняются. Силикатный двухэтажный “слой”, в котором располагаются изолированные группировки из диортогрупп с одним объединяющим тетраэдром, был найден в структуре синтетического $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2$

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры для структур I и II

Атом	s.o.f.	Позиция и симметрия	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экр}}, \text{\AA}^2$
Фаза I						
Pb1	1	$3d, m$	0.3463(2)	0	0.24457(8)	0.0172(3)
Pb2	1	$3d, m$	0.3461(2)	0	0.45338(8)	0.0176(3)
Pb3	1	$1a, 3m$	0	0	0.5439(2)	0.0218(6)
Pb4	1	$1a, 3m$	0	0	0.1536(2)	0.0208(6)
Pb5	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.5676 (1)	0.0165(4)
Pb6	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.1300(1)	0.0164(4)
Pb7	0.18	$1a, 3m$	0	0	0.3463(11)	0.010(8)
Pb7'	0.12	$1a, 3m$	0	0	0.361(3)	0.026(10)
Pb8	1	$3c, m$	0.2382(2)	0	0.0202(1)	0.0310(2)
Pb9*	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.3495(4)	0.0152(4)
Pb10	1	$3c, m$	0	0.2381(2)	0.6777(1)	0.0311(4)
Pb11*	1	$1a, 3m$	0	0	-0.1515(6)	0.0424(2)
Si1	1	$2b, 3$	1/3	2/3	-0.0388(7)	0.019(3)
Si2	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.7360(7)	0.0019(3)
Si3	1	$3c, m$	0.6434(15)	0	-0.2222(6)	0.024(2)
Si4	1	$3c, m$	0	-0.3572(2)	-0.0801(6)	0.028(3)
O1	1	$6d, 1$	0.330(2)	-0.525(3)	0.268(1)	0.021(4)
O2(OH)	1	$6d, 1$	0.334(2)	-0.528(3)	0.439(1)	0.023(4)
O3	1	$6d, 1$	0.136(3)	-0.191(3)	0.122(1)	0.020(4)
O4	1	$3c, m$	0	-0.1883(1)	0.2693(9)	0.020(5)
O5	1	$3c, m$	0.531(4)	0	0.574(2)	0.032(7)
O6	1	$6d, 1$	0.671(2)	-0.140(3)	0.577(1)	0.018(4)
O7	1	$3c, m$	0	-0.472(3)	0.124(2)	0.025(6)
O8	1	$6d, 1$	0.473(6)	-0.16(26)	-0.230(2)	0.077(12)
O9	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.663(6)	0.14(5)
O10	1	$6d, 1$	0.145(7)	-0.391(8)	-0.056(2)	0.11(2)
O11(H ₂ O,OH)*	1	$3c, m$	0.296(6)	0	-0.165(3)	0.066(5)
O12	1	$3c, m$	0.773(4)	0	-0.264(2)	0.045(9)
O13	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.029(5)	0.12(4)
O14(OH)	1	$1a, 3m$	0	0	0.647(3)	0.028(1)
O15(OH)	1	$3c, m$	0.337(2)	0	0.352(2)	0.013(4)
O16(OH)	1	$1a, 3m$	0	0	0.052(3)	0.024(11)
O17	1	$3c, m$	0	-0.200(7)	-0.060(3)	0.082(15)
O18	1	$3c, m$	0	-0.303(8)	-0.160(3)	0.086(16)
C1	1	$6d, 1$	0.329(7)	-0.671(7)	0.270(3)	0.050(17)
C2	1	$3c, m$	0	-0.337(3)	0.1205(17)	0.008(6)
C3	1	$3c, m$	0.663(4)	0	0.579(2)	0.017(8)
Фаза II						
Pb1	0.9	$6h, 1$	0.2654(4)	0.2662(3)	0.1817(1)	0.0178(3)
Pb1'	0.1		0.294(5)	0.286(5)	0.186(4)	0.066(15)
Pb2	0.6	$2b, 3$	1/3	2/3	0.3429 (3)	0.0210(6)
Pb3	1	$2c, 3$	2/3	1/3	0.3226(2)	0.0219(5)
Pb4	0.6	$1b, 3$	1/3	2/3	0	0.0215(9)

Таблица 2. Окончание

Атом	s.o.f.	Позиция и симметрия	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$
Pb5	1	3g, <i>m</i>	0.2488(2)	0.9969(2)	0.5	0.0217(4)
Pb6	0.3	1c, 3	2/3	1/3	0	0.019(2)
Ge1**3	1	6h, 1	0.0174(3)	0.3974(4)	0.1514(3)	0.0148(6)
Ge2**	1	3g, <i>m</i>	0.3935(5)	0.3881(5)	0.5	0.0152(9)
O1	1	3g, <i>m</i>	0.286(2)	0.475(2)	0.5	0.007(4)
O2**	1	3g, <i>m</i>	0.580(3)	0.506(3)	0.5	0.031(7)
O3	1	6h, 1	0.353(2)	0.270(2)	0.376(2)	0.024(4)
O4	1	6h, 1	-0.1735(2)	0.3265(2)	0.1593(2)	0.029(6)
O5	1	3g, <i>m</i>	0.069(3)	0.361(3)	0	0.024(6)
O6	1	6h, 1	0.124	0.5932(2)	0.1700(2)	0.029(6)
O7	1	6h, 1	0.088(2)	0.326(3)	0.258(2)	0.031(5)

Примечание. s.o.f. – заселенность позиции.

* Состав позиций (I): Pb9 = Na_{0.7}Pb_{0.3}; Pb11 = Pb_{0.54}Na_{0.46}; O11 = OH_{0.566}H₂O_{0.434}.

** Состав позиций (II): Ge1 = Ge_{0.7}Si_{0.3}; Ge2 = Ge_{0.6}Si_{0.4}; O2 = OH_{0.52}H₂O_{0.48}.

[Si₄O₁₃] [15] в сочетании со вторым одиночным тетраэдрическим “слоем”.

В ряде других силикатов со свинцом (бритвinit, молибдофиллит, роймиллерит) топология построек иная: октаэдрический слой окружен сверху и снизу одиночными тетраэдрическими силикатными слоями, образуются трехслойные пакеты [21–23]. Такая топология характерна также для семейства рудезита и титаносиликатных слюд. Во все эти структуры входят CO₃-группы, и все данные минералы относятся к силикатам-карбонатам. Для большинства из них характерно разупорядочение, особенно в карбонатных фрагментах. Сравнение показывает, что карбонатный фрагмент нового силиката-карбоната I имеет большое сходство с плумбонакритом [30]. Сопоставление фрагментов обеих структур в боковом ракурсе (рис. 1а, 1б) обнаруживает три карбонатных слоя, они показаны отдельно в проекции на плоскость *ab* (рис. 1в). В трех независимых треугольниках в структуре I средние расстояния C–O 1.30, 1.28 и 1.29 Å. Между двумя близко расположенными слоями L1 и L2 межслоевое пространство практически не занято катионами, и они лишь слегка смещены из плоскостей CO₃-слоев. Третий одиночный слой L3 расположен в новой структуре несколько дальше, чем в плумбонакрите, и межслоевое пространство заполнено в большей степени атомами Pb, в том числе с дефицитом. В новой структуре данный слоевой фрагмент, обозначенный C (carbon), чередуется со слоем силикатным S (silicon, рис. 1а), сходным с найденным ранее (рис. 1б). Можно сказать, что имеет место гибридная структура наподобие силиката-карбоната K₂Ca[Si₂O₅](CO₃) [31]. Расчет

формул слоев S = Pb_{6.5}Na_{0.46}(OH)₂[Si₁₀O₂₅] · 1.5H₂O и C = Pb_{12.9}Na_{1.4}(CO₃)₉(OH)₉ показывает, что они практически электронейтральны и подобны соответствующим фазам. Сопрежения и варианты возможны благодаря близости параметров *a*, *b* ячеек и симметрийного соответствия (условия соседства в OD-теории [32]). Данное семейство из трех структур есть гомологический ряд с двумя крайними членами. Рассмотрение локальной симметрии слоев S и C показывает, что присутствие зеркальной псевдоплоскости в S позволяет предсказать еще один структурный вариант, когда последовательность фрагментов отвечает не S, C, S, C..., а S, C, S, –C, т.е. слой S окружен и слоем C, и зеркально отраженным по оси *c* –C, что создает новую тройку. Разнообразие в последовательности троек приведет к более сложным длиннопериодическим структурам. Они могут быть описаны как C,S,C,S,–C,S,C,S,–C... или иной более сложной последовательностью, а с передачей симметрии – буквами pArAqArAqAq... [33]. Основой разнообразия здесь является более высокая локальная псевдосимметрия слоя S (A), нежели полярного C (p, q), что отражено в формуле Дорнбергер–Шифф $Z = N/F$ [32].

Атомы Pb, изобилующие в структуре, имеют “неправильные” полиэдры. До ближайших атомов O на расстояниях до 3 Å их координационные числа (КЧ) и расстояния равны: у Pb1 КЧ = 6 + 1, 2.80–2.32 Å; у Pb2 КЧ = 4 + 1, 2.72–2.18 Å; Pb3, Pb4, Pb5, Pb6 имеют одинаковые КЧ = 6 + 1, 2.72–2.05 Å; для малозаселенной позиции Pb7 КЧ = 3, 2.42 Å (зонтик, описанный ранее [15, 4]); у Pb8 КЧ = 4 + 1, 2.6–2.30 Å; для позиции Pb9, заполненной преимущественно атомами Na, КЧ = 6, октаэдр, 2.49 Å; у Pb10 КЧ = 4 + 1, 2.64–2.28 Å; у

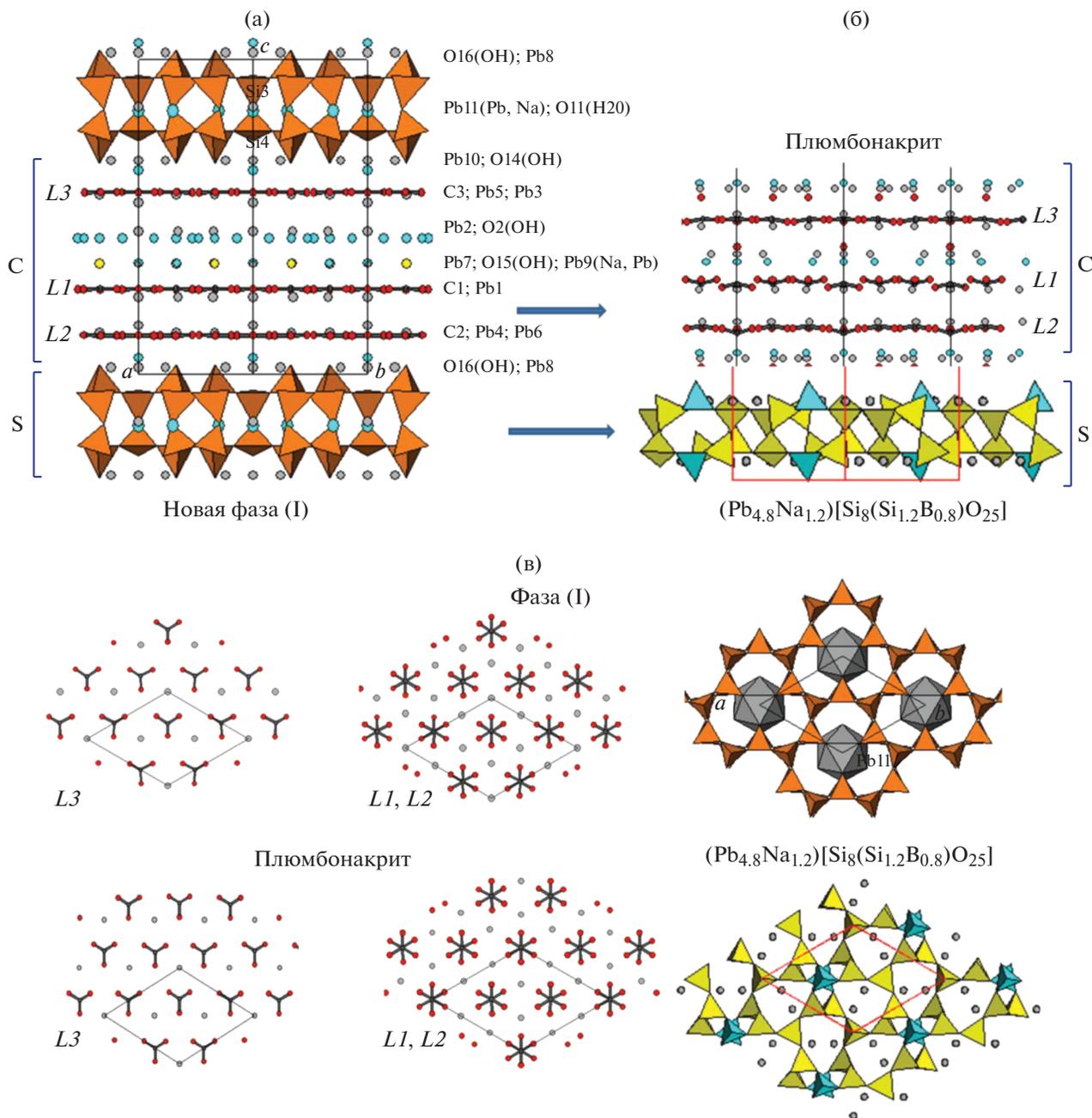


Рис. 1. Кристаллическая структура I в боковой проекции: показаны (Ge,Si)-тетраэдры, серыми шарами – атомы Pb, группы (OH) и молекулы H₂O, связи С–О выделены темным цветом, квадратной скобкой выделен карбонатный (С) и силикатный (S) фрагменты (а). Боковая проекция независимого фрагмента С плюмбонакрита Pb₁₅O₃(CO₃)₉(OH)₆ (сверху) и силикатного S (Pb_{4.8}Na_{1.2})[Si₈(Si_{1.2}B_{0.8})O₂₅] (снизу) (б), стрелки указывают взаимосвязи. Карбонатные и силикатный слои новой фазы (сверху) и плюмбонакрит и (Pb_{4.8}Na_{1.2})[Si₈(Si_{1.2}B_{0.8})O₂₅] (снизу) в проекции на плоскость *ab* (в).

Pb11 КЧ = 6 + 3, 2.88–2.68 Å. Для многих позиций характерна одна укороченная связь, обозначенная +. Весьма характерно образование оксоцентрированных тетраэдров [OPb₄], что было описано ранее для других соединений свинца, в том числе для плюмбонакрит [30]. Рассмотрение структуры I в этом аспекте показывает, что имеются два изолированных оксоцентрированных

тетраэдра [OPb₄] с центральными гидроксильными группами O14(OH) : 3Pb10 + Pb3 с расстояниями 2.28 × 3 + 2.22 Å и O16(OH) : 3Pb8 + Pb4 с расстояниями 2.30 × 3 + 2.13 Å. Их расположение подчеркивает псевдоплоскость *m*₂, характерную для силикатного фрагмента, описанную выше.

Силикат-германат Pb_{4.37}[(Ge_{0.7}Si_{0.3})₂O₇][(Ge_{0.6}Si_{0.4})O₃(OH)] (II) соче-

тает в своем анионном радикале Si и Ge при его преобладании. Он представляет собой аналог природного силиката ганомалита $Pb_9Ca_5Mn[Si_2O_7]_3[SiO_4]_3$ и изоструктурного синтетического германата $Pb_5[Ge_2O_7][GeO_4]$, который обладает сегнето- и пирозлектрическими свойствами, а также оптически активен, поэтому его структуру исследовали неоднократно. В [24] подтверждена его ацентричность и полярность – пр. гр. $P3$. В то же время ганомалит и его безмарганцевый аналог вайнебурнамит $Pb_9Ca_6[Si_2O_7]_3[SiO_4]_3$ [34] кристаллизуются в пр. гр. $P\bar{6}$. Фаза II по своему строению ближе всего к высокотемпературной модификации германата свинца [35], пр. гр. $P\bar{6}$ (в настоящих опытах отмечено влияние минерализаторов, позволяющее получить высокотемпературные фазы при существенно более низких температурах), но отличается изоморфным вхождением в GeO_4 -тетраэдры атомов Si, что приближает ее к минералу. Во всех соединениях данного структурного типа наследуются координационные полиэдры крупных катионов Pb, Ca, Mn, характерные для ганомалита, которые заняты исключительно Pb, что определяется симметричными законами строения. Для ближайших атомов O на расстояниях до 3 Å их КЧ, расстояния и полиэдры: Pb1 3, 2.21–2.31 Å, зонтик; то же для расщепленной позиции Pb1'; Pb2 6, 2.40–2.59 Å, октаэдр; Pb3 3, 2.37 Å, зонтик; Pb4 6, 2.57 Å, призма; Pb5 6, 2.20–2.73 Å, октаэдр; Pb6 6, 2.34 Å, призма. Оба независимых тетраэдра слегка различаются количеством примеси Ge, что коррелирует со средними межатомными расстояниями 1.71 Å в диортогруппе и 1.67 Å в изолированном тетраэдре.

Силикат-германат $Pb_8K_{1.68}Na_{0.32}[(Ge_{0.65}Si_{0.35})_2O_7]$ [6] – аналог минерала назонита $Pb_6Ca_4[Si_2O_7]_3Cl_2$, в состав его тетраэдра также входят оба элемента, и реализуется несколько другое соотношение крупных катионов. Известно, что назонит – это “удвоенный” зеркальной плоскостью m_z апатит (основоположник структурного типа – фосфат кальция, известны многочисленные разновидности соединений среди силикатов и германатов разнообразных катионов), его анионный радикал из ортосиликата переходит в диортосиликат с двумя тетраэдрами, имеющими общую вершину, а параметр c удваивается. Ганомалит содержит в структуре и одиночные апатитовые, и двойные назонитовые тетраэдрические слои, что позволило рассмотреть три данные структуры как полисомы [24]. Представленный в работе метод с выделением слоев нагляден, использует буквенную символику и позволяет предложить ряд гипотетических структур, однако полезно, как и в случае рассмотренной ранее фазы I, выполнить тополого-симметричный анализ данного семейства.

В [24] рассмотрение начинается с выделения двух слоев, α и β , но это один и тот же слой α с локальной симметрией $3/m$ ($\bar{6}$), размноженный центром инверсии пр. гр. $P6_3/m$. Они не сочленяются друг с другом (апатит 2H, рис. 2а). Расположение α α (1H) отвечает трансляции t_z того же слоя. Предположена возможность сочленения тетраэдров вершинами в цепочку (подразумевается размножающая зеркальная плоскость m , в паре это будет диортогруппа назонита), однако она известна лишь для $CuGeO_3$. В силу этого вероятность реализации сложных сочетаний, рассмотренных в [24] с таким фрагментом, маловероятна. В случае апатита между слоями с одиночными тетраэдрами на тройных осях находится октаэдрическая катионная позиция, что отвечает центру инверсии, размножающему слои. Для следующего по сложности минерала назонита характерен слой, составленный из диортогрупп в результате сочленения двух апатитовых слоев зеркальной плоскостью m_z (без дальнейшего продолжения до цепочки) в той же пр. гр. $P6_3/m$, что и у апатита. Параметр c увеличен, координационный полиэдр внутри тетраэдрического слоя – уже призма (m_z), а между слоями, где расположены размножающие их центры инверсии, размещаются октаэдры (рис. 2б). Для ганомалита характерно сочетание обоих фрагментов, и данная структура периодическая в OD-терминологии [32], в то время как две первые представляют собой политипы с максимальной степенью порядка (MDO). Во всех трех структурах, как это характерно для политипов, одинаковые параметры a , b , и все разнообразие происходит за счет чередования вдоль оси c (одномерный полиморфизм). Симметрия обоих двумерных фрагментов (“слоев”), обозначенных на рис. 2 как A (apatite) и N (nasonite), отвечает $3m$, и в силу ее одинаковости симметрично обусловленных вариантов нет, а возможно только изменение последовательности чередования, что характерно, в частности, для высокотемпературных проводников и ряда других структурных семейств, например Но-боркарбидов [36]. Подобный случай принято характеризовать как полисоматический [24]. По существу здесь, как и в предыдущем семействе фазы I, имеется гомологический ряд с двумя крайними членами, апатитом и назонитом. В [24] детально проанализирована имеющаяся информация о разновидностях в данном структурном семействе и обсуждена возможность реализации сложных вариантов. Как это характерно для подобных структур, они обладают и порядком, и заметным беспорядком, т.е. носят OD-характер. Толщина двумерного слоя A ~ 3.55 Å, слоя N ~ 6.65 Å. Пара таких слоев отвечает параметру ганомалита, однако можно предвидеть структуры, в которых, например, будет чередование ANAAN... или

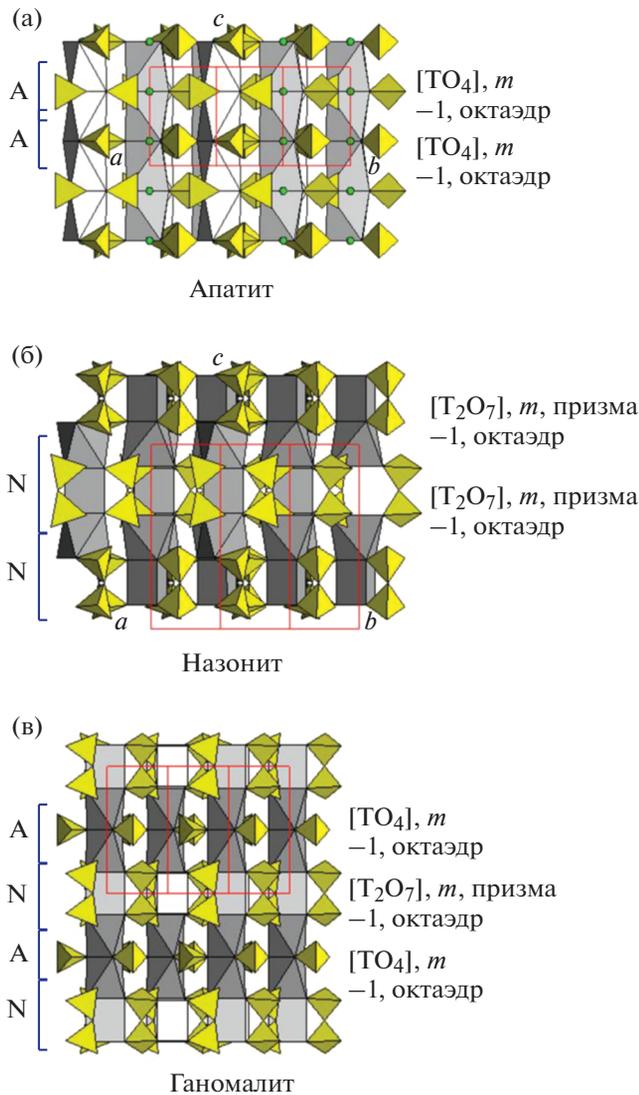


Рис. 2. Кристаллические структуры апатита (а), назонита (б) и ганомалита (в) (II) в боковой проекции: показаны SiO_4 -тетраэдры, призмы и октаэдры, обозначены фрагменты апатита А и назонита N, а также симметрия слоев и размножающие их элементы симметрии.

AANNA..., или наблюдается больший беспорядок — вплоть до разупорядочения вдоль направления чередования слоев. Если использовать буквы, отражающие симметрию слоев, то это могут быть, например, O и H [36].

Рассмотренный принцип строения встречается в достаточно сложных структурах, например в синтетическом $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ [15] (рис. 3), который, как упоминалось выше, имеет “двойной” слой, подобный слою в $(Pb_{4,8}Na_{1,2})[Si_8(Si_{1,2}B_{0,8})O_{25}]$. Сопоставляя две данные структуры, можно сказать, что первая построена из слоев двух типов — “апатитового”, “А”, и “назонитового”, “N”, а вторая — только из “N”. Апатитоподобный слой “А” (В в [15]), как и ранее,

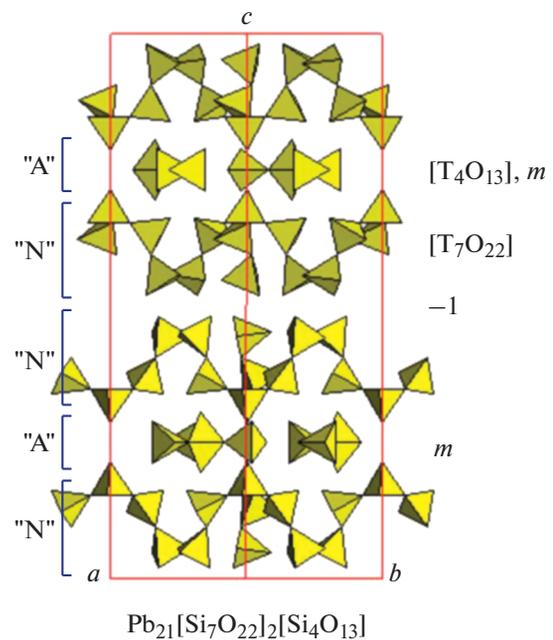


Рис. 3. Кристаллическая структура синтетического $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ в боковой проекции, показаны SiO_4 -тетраэдры, обозначены слои “А”, “N”, элементы симметрии слоев и размножающие слои.

обладает зеркальной плоскостью симметрии m_z (позиция Si5 занята наполовину, и имеются статистически заселенные два тетраэдра, связанные гранью). Второй двойной слой “N” (А в [15]) не обладает, как назонит, зеркальной симметрией, а лишь осью 3. Он повторяется в структуре, будучи размноженным зеркальной плоскостью “апатитового слоя”, создавая тройки слоев типа ганомалита. Буквенная симметрия для тройки будет PAq , однако в отличие от ганомалита тройки размножены центром инверсии $\bar{1}$, так что последовательность слоев “А”, “N” нарушена. Возможна более сложная последовательность их чередования: “N”, “А”, “N”, “N”, “А”, или $PAqBAd\dots$. Это отвечает увеличенному параметру структуры $c = 34.23 \text{ \AA}$ по сравнению с ганомалитом. Причина существования новой последовательности слоев лежит в отсутствии зеркальной плоскости в модифицированном “N”-слое, что снижает его симметрию по сравнению с “А”-слоем и приводит к новому варианту пар и троек слоев согласно OD-теории. Во второй структуре представлен один модифицированный “N”-слой (рис. 1б), также утративший m_z , однако сохраняющий двухэтажность. Каждый из слоев не равен в точности базовым слоям, однако сохраняет с ними сходство.

ВЫВОДЫ

Методом гидротермального синтеза получены и структурно изучены новый сложный силикат-карбонат свинца $Pb_{19,32}Na_{1,86}[Si_{10}O_{24,96}](CO_3)_9$

(OH)_{12.7} · 1.3H₂O (I) и силикат-германат свинца Pb_{4.37}[(Ge_{0.7}Si_{0.3})₂O₇][(Ge_{0.6}Si_{0.4})O_{2.74}(OH)_{1.26}] (II), родственный ганомалиту, относящийся к достаточно редкой группе силикатов-германатов. Для кристаллов характерны политипная природа строения и невысокое качество в силу их разупорядочения и дефектности. Показано, что новый силикат-карбонат представляет собой гибридную структуру, состоящую из карбонатного плюмбо-накритового и силикатного фрагмента, близкого к исследованному ранее Pb-боросиликату. Закон строения данных структур определен в рамках тополого-симметричного анализа. Для ряда апатит-назонит-ганомалит также выполнен тополого-симметричный анализ OD-теории, показано его применение для более сложных структур, в частности для Pb₂₁[Si₇O₂₂]₂[Si₄O₁₃]. Предложена нестандартная буквенная символика, отражающая симметрию слоев. Рассмотренные минералы образуются в природе в скарново-пегматитовых процессах, что близко к гидротермальным условиям получения кристаллов в ростовых экспериментах. Апатит, ганомалит, вайнебурнамит и назонит – все существенно кальциевые и свинцовые минералы, т.е. имеют общий генезис, что характерно для образования политипов и OD-структур.

Авторы выражают благодарность Ю.В. Нелюбиной и С.М. Аксенову за помощь в получении экспериментальных данных, ЮВН за введение поглощения для фазы I, С.Ю. Стефановичу за определение сигнала ГВГ и сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
2. Либав Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 412 с.
3. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011. I version.
4. Belokoneva E.L., Morozov I.A., Volkov A.S. et al. // Solid State Sci. 2018. V. 78C. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.02.012>
5. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O.V. et al. // Solid State Sci. 2020. P. 106106. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106106>
6. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 884. <https://doi.org/10.1134/s1063774518060044>
7. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2019 Т. 64. № 2. С. 228. <https://doi.org/10.1134/s1063774519020068>
8. Boucher M.L., Peacor D.R. // Z. Krist. 1968. B. 126. S. 98.
9. Dent Glasser L.S., Howie R.A., Smert R.M. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 303.
10. Kato K. // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. P. 2539.
11. Kato K. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. P. 57.
12. Petter W., Harnik A.B., Kepple I.U. // Z. Krist. 1971. B. 133. S. 445.
13. Lajzerovich J. // Acta Cryst. 1966. V. 20. P. 357.
14. Kampf A.R., Rossman G.R., Housley R.M. // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1198.
15. Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 817. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4723>
16. Еремина Т.А., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 375. <https://doi.org/10.1134/s1063774519030040>
17. Riebe H.J., Keller H.I. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. V. 574. P. 182.
18. Benna P., Tribaudino M., Bruno E. // Am. Mineral. 1996. V. 81. P. 1337.
19. Grew E.S., Peacor D.R., Rouse R.C. et al. // Am. Mineral. 1996. V. 81. P. 743.
20. Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 116. <https://doi.org/10.1134/s1063774511010056>
21. Якубович О.В., Масса В., Чуканов Н.В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 233.
22. Kolitsch U., Merlino S., Holtstam D. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 494. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.3.04>
23. Chukanov N.V., Jonsson E., Aksenov S.M. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2017. V. 44. P. 685. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0893-2>
24. Baikie T., Pramana S.S., Ferraris C. et al. // Acta Cryst. B. 2010. V. 66. P. 1. <https://doi.org/10.1107/s0108768109053981>
25. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798.
26. APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2009.
27. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
28. Programs SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc.: Madison, WI-53719, USA, 1999.
29. Dowty E. Atoms 3.2 – A computer program for displaying atomic structures. Kingpost, TN 37663, 1995.
30. Krivovichev S.V., Burns P.C. // Mineral. Mag. 2000. V. 64. P. 1069.
31. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Volkov A.S., Dimitrova O.V. // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.003>
32. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten. Berlin: Abh. Deutsch. Akad. Wiss., 1964. B. 3. S. 1.
33. Белоконева Е.Л. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 431. <https://doi.org/10.1134/s1063774508030061>
34. Kampf A.R., Housley R.M., Rossman G.R. // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 2423. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5844>
35. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N.W. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 378.
36. Belokoneva E.L., Mori T. // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1002/crat.200800395>