КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОЛИЭДРОВ В МИНЕРАЛАХ ДВУХВАЛЕНТНОГО СВИНЦА

Андрей Дмитриевич Подображных¹, Татьяна Александровна Еремина², Екатерина Игоревна Марченко^{3⊠}, Николай Николаевич Еремин⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; andrew.podobrazhnykh123@gmail.com

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; t_eremina@list.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; marchenko-ekaterina@bk.ru[⊠], https://orcid.org/0000-0002-8468-3018

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; neremin@mail.ru

Аннотация. Осуществлен комплексный кристаллохимический анализ 1567 кислородных позиций в 216 кристаллических структурах свинец-содержащих минералов, относящихся к классам силикатов, фосфатов, оксидов, оксогалогенидов и ряда других соединений с целью поиска геометрических закономерностей обоснованного выделения анион-центрированных построек. Показано, что совместное применение метода валентности связи и анализа характеристик полиэдров Вороного-Дирихле позволяет уверенно определять кислородные позиции, являющиеся центрами тетраэдров OPb₄. Обоснованы цифровые индикаторы определения группировок тетраэдров OPb₄ в кристаллических структурах свинец-содержащих минералов и неорганических соединений, которые могут быть использованы при анализе больших массивов структурных данных с применением алгоритмов машинного обучения.

Ключевые слова: анионоцентрированный подход, кислородные свинец-содержащие минералы, метод валентности связи, характеристики полиэдров Вороного-Дирихле, определение тетраэдров [OPb₄]

Для цитирования: Подображных А.Д., Еремина Т.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н. Кристаллохимические индикаторы выделения оксоцентрированных полиэдров в минералах двухвалентного свинца // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 1. С. 3–12.

CRYSTAL CHEMICAL INDICATORS OF OXO-CENTERED TETRAHEDRA ESTABLISHMENT IN DIVALENT LEAD MINERALS

Andrey D. Podobrazhnykh¹, Tatyana A. Eremina², Ekaterina I. Marchenko^{3⊠}, Nikolay N. Eremin⁴

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; and rew.podobrazhnykh123@gmail.com

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; t_eremina@list.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, marchenko-ekaterina@bk.ru^{\Bigger}, https://orcid.org/0000-0002-8468-3018

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; neremin@mail.ru

Abstract. A complex crystal-chemical analysis of 1567 oxygen positions in 216 crystal structures of leadcontaining minerals belonging to the classes of silicates, phosphates, oxides, oxohalides, and a number of others has been carried out. It was shown that the combined application of the bond valence method and the analysis of the geometric characteristics of Voronoi-Dirichlet polyhedra make it possible to confidently distinguish between oxygen positions related to cation structure blocks and oxygen positions for which a description based on an anion-centered approach is more justified. Numerical indicators for such a separation of oxygen positions are substantiated, which can be used to analyze large arrays of structural data using the machine learning approaches.

Keywords: anion-centered approach, oxygen lead-containing minerals, bond valences analysis, Voronoi-Dirichlet polyhedral characteristics, [OPb₄] tetrahedra

For citation: Podobrazhnykh A.D., Eremina T.A., Marchenko E.I., Eremin N.N. Crystal chemical indicators of oxo-centered tetrahedra establishment in divalent lead minerals. *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 1: 3–12. (In Russ.).

Введение. Методы неорганической кристаллохимии традиционно подразумевают выделение катион-центрированных полиэдров, однако в последние несколько десятилетий, начиная с публикации Бергенхоффа и Пэслака [Bergerhoff, Paeslack, 1968], активно развивается подход, в рамках которого некоторые кристаллические структуры можно рассматривать на основе концепции анионоцентрированных группировок. Среди анионов, способных образовывать устойчивые анион-центрированные комплексы по совокупности требуемых для такого подхода свойств (высокая электроотрицательность,

относительно небольшой ионный радиус, достаточно высокая жесткость), а также в силу своей наиболее высокой распространенности в земной коре со значительным отрывом лидирует O²⁻ в тетраэдрической координации катионов [Caro, 1968; Кривовичев, Филатов, 2001]. Наиболее распространенными лигандами кислорода в таких соединениях являются катионы с неподеленной электронной парой, так как она, играя роль одной из вершин катионного полиэдра, приводит к его существенной деформации. Возникающая при этом асимметрия первой координационной сферы катиона весьма благоприятствует появлению устойчивых кислород-центрированных комплексов. В монографии Кривовичева и Филатова [2001] было отмечено, что анионоцентрированное описание структуры обосновано в случае, когда анионоцентрированный комплекс играет ведущую роль в структуре, являясь определяющим для интерпретации физических свойств соединения. В противном случае такое представление будет являться геометрически формальным и достаточно кристаллохимически необоснованным.

Заметим, что с помощью полного анализа отдельно выбранной кристаллической структуры с визуализацией основных структурных фрагментов подобные анионоцентрированные комплексы обнаружить достаточно легко. Вместе с тем, метода расчетного экспресс-анализа, применимого для поиска соединений с оксоцентрированными тетраэдрами OPb₄ среди большого массива кристаллоструктурных данных, без визуализации и полного кристаллохимического анализа каждой отдельной структуры до настоящего времени не существовало.

Попытка создания таких кристаллохимических индикаторов обоснованного выделения в структуре анионоцентрированного мотива была предпринята в недавней работе [Еремина и др., 2021] при анализе синтетических и природных силикатов свинца. Данная группа, несмотря на свою немногочисленность, оказалась весьма удобна для такого тестового исследования, так как в их структурах часто присутствует как «классический» атом кислорода, являющийся катионным лигандом, так и кислород, являющийся центром анионоцентрированного комплекса. Это позволило выявить ряд цифровых индикаторов, указывающих на принадлежность конкретной кислородной позиции к оксоцентрированному полиэдру.

В настоящей работе данный подход был применен к свинец-содержащим минералам из других классов кислородных соединений. Отметим, что свинец, хотя и проявляет в Земной коре преимущественно халькофильные свойства, тем не менее, образует достаточно много разнообразных минеральных видов, в том числе оксосоли, силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты и их аналоги, а также уникальные минеральные виды преимущественно эксгаляционного генезиса. Это позволило проверить выводы работы [Еремина и др., 2021] на более представительной выборке и сформулировать более общие геометрические параметры поиска оксоцентрированных кислородных позиций.

Кристаллохимический анализ структур. Всего было проанализировано 216 минералов Pb²⁺, содержащих 1567 структурно-неэквивалентных кислородных позиций (Приложение 1). Химические формулы минералов приведены в соответствии с их оригинальной транскрипцией в использованных базах данных (http://mincryst.iem.ac.ru, https://www.iucr. org/ и https://rruff.info/AMS/amcsd.php) и указанных первоисточниках информации.

Для всех анализируемых кислородных позиций был проведен анализ геометрических характеристик полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) с использованием пакета многоцелевого кристаллохимического анализа ToposPro [Blatov et al., 2014]. Для расчетов применялся алгоритм Distances программы AutoCN, являющийся модификацией метода пересекающихся сфер, специально адаптированный для неорганических соединений [Blatov et al., 2014].

В качестве альтернативного подхода был использован метод валентности связи (MBC) [Brown, 1992], в рамках которого определялись суммы валентностей связей кислородных позиций по стандартному эмпирическому уравнению:

$$s_{ij} = \exp\frac{R_1 - R_{ij}}{b},\tag{1}$$

где R_{ij} — расстояние между ионами *i* и *j*. Значения эмпирических параметров *b* и R_1 уравнения (1) для многих пар атомов *i–j* неоднократно определялись в большом числе работ по этой теме (см., например, [Brown, Altermatt, 1985, Krivovichev, Brown, 2001, Gagne, Hawthorne, 2015]) путем обработки представительных массивов экспериментальных данных по неорганическим структурам. Расстояния O–Pb анализировались до границы первой координационной сферы равной 3,40 Å, что соответствует минимальному значимому валентному усилию связи кислород — металл.

В анализируемой выборке катионы Pb²⁺ характеризовались разнообразными (от 4 до 14) значениями координационных чисел (КЧ); при этом в качестве лигандов первой координационной сферы помимо O^{2^-} , встречались ионы Cl⁻, F⁻ и OH⁻. В связи с такой большой дисперсией значений КЧ, объемы координационных многогранников свинца могли достигать значений вплоть до 40 Å³, что значительно больше, чем объемы распространенных катион-центрированных октаэдров, таких как [FeO₆], [MgO₆] или [MnO₆].

В результате проведенного анализа структур рассмотренных соединений лишь 76 из 1567 кислородных позиций были интерпретированы как центры [OPb₄] тетраэдров (см. таблицу). Еще 40 позиций оказались центрами [OPb₃] либо [(OH)Pb₃] треугольных зонтичных группировок. Остальные позиции были отнесены к катион-центрированным структурным фрагментам. Для каждой кислородной позиции, интерпретированной как центр $[OPb_4]$ тетраэдра, в таблице приведены следующие характеристики: межатомные расстояния R(O-Pb), рассчитанные по стандартным параметрам уравнения (1) значения сумм валентностей связей Σs_{ij} , величины телесных углов связей O-Pb (Ω), объемы тетраэдров

 $[OPb_4]$ (Vкп) и объемы полиэдров Вороного-Дирихле (V_(ПВД)) для кислородных позиций. Угол Ω , измеряющийся в процентах от полного телесного угла 4 π стерадиан, является телесным углом пирамиды с лежащей в основании гранью ПВД, соответствующей межатомным контактам O–Pb, и с атомом O в вершине ПВД.

Характеристики	кислоролных позиций.	интерпретированных к	ак центры [ОРЬ.]	тетраэлров
<i>mapakiepneimu</i>	interiop ognibia noonignin,	micphpernpobambia		Геграздров

Nº	Минерал, формула	R(O-Pb), Å			∑ <i>s_{ij},</i> э	Ω(O-Pb), %				V _(ПВД) , Å ³	Vкп, Å ³	
1	Бликсит Pb ₈ O ₇ Cl ₄ H ₂		2,306	2,337	2,429	2,219	18,9	18,3	18,1	17,6	17,710	6,242
2			2,297	2,334	2,403	2,232	17,7	17,8	18,3	16,9	17,061	6,373
3			2,267	2,372	2,398	2,274	17,3	18,9	17,2	17,9	16,869	6,342
4			2,323	2,337	2,373	2,223	19,1	18,8	16,4	16,3	17,481	6,273
5			2,319	2,319	2,363	2,228	18,5	16,3	16,5	18,7	17,254	6,302
6		2,239	2,379	2,443	2,287	2,227	18	16,7	16,5	16,2	16,838	6,402
7		2,282	2,463	2,207	2,302	2,391	17,8	14,5	16,3	18,4	16,303	6,229
8			2,282	2,26	2,253	2,401	17,4	14,8	16,9	17,3	15,933	6,236
9		2,404	2,409	2,220	2,260	2,319	18,2	17,9	15,2	15,7	16,179	6,352
10			2,363	2,204	2,204	2,575	16,6	16,6	16	16	14,739	6,102
11	Герероит	2,387	2,281	2,22	2,314	2,435	17,9	15,4	16,9	16,1	15,568	6,183
12	Pb ₃₂ Si _{.96} As _{2.56} V _{.32} Mo _{.16} Cl ₉ O _{36.7}	2,283	2,424	2,216	2,306	2,407	17,7	16,3	17,2	15,4	15,964	6,178
13		2,249	2,267	2,394	2,491	2,174	17,7	17,2	17,4	16,6	17,319	6,535
14		2,480	2,292	2,227	2,265	2,379	18,9	14,6	18,4	16,3	16,522	6,235
15		2,279	2,279	2,382	2,382	2,238	17,1	17,1	17,5	17,5	16,933	6,398
16		2,537	2,301	2,222	2,248	2,352	17,3	19	17,8	13,7	16,774	6,297
17		2,388	2,388	2,26	2,26	2,289	16,8	16,8	16,3	16,3	16,056	6,327
18		2,158	2,228	2,416	2,432	2,475	18,4	18,2	14,7	15,2	15,811	6,112
19	Дамараит РВ ₃ О ₃ СІН	2,252	2,256	2,352	2,393	2,353	18	18,8	15,3	15,9	16,459	6,183
20	- Зеелигерит Pb ₃ IO ₄ Cl ₃	2,345	2,413	2,413	2,428	1,845	14,5	14,5	14,5	13,6	15,629	7,074
21		2,364	2,393	2,393	2,447	1,846	14,3	14,7	14,7	13,4	15,659	7,074
22		2,475	2,329	2,208	2,241	2,408	14,4	16,8	18,1	17,7	16,148	6,233
23		2,405	2,177	2,324	2,404	2,310	15,2	16,9	18,6	15,9	16,179	6,376
24	Kowformur Ph. V.Cl.O	2,436	2,252	2,334	2,262	2,317	15	16,7	17,1	18,7	16,679	6,276
25	$\int KOMOATUT PO_{14} V_2 CI_4 O_{17}$	2,374	2,374	2,183	2,183	2,636	15,7	15,7	16,1	16,1	14,450	6,062
26			2,277	2,448	2,448	2,087	17,9	17,9	16,8	16,8	18,274	6,482
27		2,236	2,236	2,389	2,389	2,376	16,1	16,1	17,1	17,1	15,811	6,215
28	Ланаркит Pb ₂ SO ₅	2,298	2,298	2,306	2,306	2,394	15,5	15,5	15,7	15,7	14,566	6,176
29	Мендипит Pb ₃ O ₂ Cl ₂	2,206	2,268	2,328	2,457	2,383	19,4	18,4	16,5	15,3	16,491	6,252
30		2,234	2,245	2,272	2,475	2,441	17,8	16,7	17,8	15,5	16,087	6,145
31		2,204	2,304	2,308	2,45	2,365	19,9	16,2	18,5	15,2	16,965	6,219
32			2,294	2,327	2,387	2,320	18,8	18,1	16,7	16,3	16,774	6,304
33			2,255	2,267	2,578	2,332	18,3	18,9	16,9	14,5	16,711	6,354
34	н 5 <u>5</u> Мерехедит Рb ₄₇ Cl ₂₅ O ₄₆ CB ₂ H ₁₃	2,191	2,281	2,399	2,463	2,289	18,6	16	16,3	15,9	16,553	6,418
35		2,231	2,299	2,399	2,43	2,212	18,5	18,2	16,2	15,7	17,061	6,462
36		2,228	2,278	2,357	2,452	2,284	20	19,6	16,3	15,2	17,383	6,36
37			2,259	2,308	2,504	2,302	16,7	19,2	18,9	14,6	16,965	6,394
38			2,299	2,363	2,452	2,296	18,3	16,7	17,4	15,7	16,711	6,344
39			2,28	2,302	2,407	2,349	17,4	17,9	16,9	14,9	16,303	6,43
40			2,275	2,308	2,425	2,316	17,1	18,5	18,4	15,8	16,965	6,302
41		2,224	2,266	2,337	2,462	2,331	18	17,1	17,7	14,7	16,397	6,309

Nº	Минерал, формула	R(O-Pb), Å			∑ <i>s_{ii},</i> э	Ω(O-Pb), %				V _(ПВД) , Å ³	Vкп, Å ³	
42	Молибдофиллит Pb ₈ Mg ₉ Si ₁₀ C ₃ (O ₄₈ H ₁₀)	2,234	2,237	2,259	2,265	2,766	14,6	14,8	14,5	15,6	13,009	5,827
43	Оксиванадат свинца $Pb_4V_2O_9$	2,325	2,265	2,273	2,369	2,370	17,4	16,5	15,6	14,6	15,328	6,165
44	Оксиплюмборомеит Pb _{.92} Ca _{.87} Mn _{.09} Sr _{.01} Na _{.05} (Sb _{1.73} Fe _{.27})O ₇	2,247	2,247	2,247	2,247	2,777	17,6	17,6	17,6	17,6	15,599	5,822
45	Плюмбонакрит Pb ₅ C ₃ (O ₁₂ H ₂)	2,297	2,297	2,297	2,42	2,255	14,7	14,7	14,7	14	13,690	6,353
46	Плюмбоселит Pb ₃ SeO ₅	2,154	2,262	2,356	2,446	2,482	17,8	16,4	15,6	14,7	15,032	6,216
47	Риктёрнерит Рb ₁₄ Cl ₆ Mg ₂ O _{18.02} H _{10.02}	2,232	2,268	2,338	2,447	2,326	19,1	17,7	16,3	15,1	16,491	6,317
48		2,246	2,258	2,423	2,45	2,203	18,4	18,3	15,9	15,3	16,997	6,513
49	_		2,304	2,254	2,234	2,392	14,9	17,3	17,3	17,7	16,179	6,233
50			2,205	2,284	2,397	2,302	15	17,3	18,1	15,9	16,087	6,386
51	Commenter Dire An Cli O	2,469	2,244	2,304	2,286	2,301	14,6	17,7	16,6	18,7	16,711	6,304
52	Салинит $PD_{14}As_2CI_4O_{17}$	2,384	2,384	2,19	2,19	2,579	15,6	15,6	16,4	16,4	14,623	6,124
53		2,270	2,27	2,483	2,483	2,039	18	18	16,6	16,6	18,443	6,614
54		2,248	2,248	2,391	2,391	2,326	17,1	17,1	16,1	16,1	16,025	6,273
55		2,249	2,284	2,316	2,356	2,412	16,1	15,2	17,1	16	14,797	6,141
56	Сидпитерсит $Pb_4S_2O_7H_2$	2,279	2,302	2,305	2,328	2,386	14,4	17,1	16,5	14,7	14,973	6,175
57			2,311	2,408	2,209	2,290	18,9	16,7	18,6	15,6	16,711	6,359
58	Симесит SPb ₁₀ Cl ₄ O ₁₂	2,297	2,403	2,255	2,302	2,340	17	17,1	17,6	15,4	16,179	6,268
59		2,415	2,491	2,209	2,255	2,249	19,8	17,5	19	15,8	17,514	6,415
60		2,267	2,269	2,478	2,269	2,338	16,3	18,2	18,6	15,1	16,774	6,227
61		2,270	2,325	2,499	2,197	2,361	17,8	16,8	16,9	14,5	16,087	6,19
62	-		2,297	2,479	2,249	2,322	19,3	19,3	17,8	15,1	17,416	6,297
63			2,434	2,255	2,291	2,273	18,5	18	16,5	16	16,774	6,362
64	Феникохроит Pb ₂ CrO ₅	2,264	2,264	2,333	2,333	2,427	15,3	15,3	14,9	14,9	14,109	6,141
65	Филолитит Pb ₁₂ Mn _{4.64} Mg _{2.36} SC ₄ O ₃₄ Cl ₄ H ₁₂	2,326	2,326	2,326	2,326	2,243	17,5	17,5	17,5	17,5	16,806	6,313
66		2,326	2,326	2,31	2,31	2,293	17,4	17,4	16,5	16,5	16,241	6,37
67	Филлотунгстит-Рb (W,Fe) ₆ Pb _{1.122} Cs _{.215} O ₂₃ H _{6.129}	2,078	2,228	2,228	2,228	3,289	21,1	18,6	18,6	18,6	15,150	5,385
68		2,462	2,208	2,407	2,468	1,992	17,5	15,4	16,9	18,6	17,941	6,907
69	Фридит Pb ₈ As ₂ CuCl ₅ O ₉		2,179	2,572	2,572	1,957	17,3	18,9	14,4	14,4	17,776	7,12
70	Хлороксифит $Pb_3CuO_4Cl_2H_2$	2,219	2,228	2,385	2,451	2,358	18,6	18,4	15,9	15,1	16,366	6,292
71	Шаннонит Pb ₂ CO ₄	2,125	2,245	2,384	3,114	2,210	17,5	16,8	15,1	7,6	16,272	6,677
72	Шварцембергит Pb _{1.666} I _{.334} ClO ₂	2,407	2,407	2,407	2,407	1,802	14,9	14,9	14,9	14,9	16,711	7,148
73		2,197	2,326	2,247	2,469	2,431	17,9	15,5	15,4	13,5	14,827	6,15
74	5 4 5 6		2,254	2,51	2,216	2,444	16	17,5	16,5	13,5	15,061	6,16
75			2,217	2,236	2,442	2,453	17,9	16,1	16,3	13,6	15,209	6,138
76			2,332	2,49	2,209	2,422	16,3	17,4	15,2	13,4	15,061	6,188

Изученный массив структурной информации выявил большое разнообразие комплексов тетраэдров [OPb₄], классифицированных по степени полимеризации на островные, одно-, двух- и трехмерные анион-центрированные постройки. Одномерные цепочки из тетраэдров, связанных по ребру с общей формулой $[O_2Pb_4]^{4+}$, были выделены в структурах 6 минералов: элиите Pb₄CuSO₁₁H₅, ланарките Pb₂SO₅, феникохроите Pb₂CrO₅, сидпитерсите Pb₄[S₂O₃] O₂(OH)₂, шанноните Pb₂CO₄ и оксиванадате свинца Pb₄V₂O₉ (рис. 1). В элиите такие цепочки дополнительно укреплены по бокам треугольниками [OCu₃]. В структурах феникохроита и оксиванадата свинца присутствуют тетраэдры $[VO_4]^{3-}$ и $[CrO_4]^{2-}$, не связанные с оксоцентрированной подструктурой из-за присутствия дополнительных анионов O^{2-} . Физические свойства этих структур преимущественно будут определяться именно цепочками анионоцентрированных тетраэдров. Исключением является структура элиита, в которой связь структурных фрагментов обеспечивается за счет дополнительных гидроксилгрупп и молекул воды, а также CuO_4 -квадратов [Kolitsch, Giester, 2001]. Отметим также изящную структуру филолитита $Pb_{12}Mn_{4.64}Mg_{2.36}SC_4O_34Cl_4H_{12}$,



Рис. 1. Бесконечная в направлении bцепочка ${\rm [O_2Pb_4]}^{4+}$ из связанных по ребру тетраэдров в структуре элиита $\rm Pb_4CuSO_{11}H_5.$ Выделена элементарная ячейка

содержащую скрещивающиеся цепочки искаженных оксоцентрированных тетраэдров.

Бесконечная вдоль оси *b* цепь из трех неэквивалентных тетраэдров $[O_3Pb_8]^{10+}$, связанных по вершинам и ребрам, наблюдаются в структуре фридита $Pb_8Cu[AsO_3]_2O_3Cl_5$ [Siidra et al., 2011] (рис. 2). Анионоцентрированный комплекс в данном соединении имеет несколько больший положительный заряд, чем в цепочках $[O_2Pb_4]^{4+}$. Для компенсации этого заряда в соединении появляются слои из ионов Cl⁻. Катионы Pb²⁺ оксоцентрированных ком-

плексов участвуют в образовании мостиковых связей $O^{2-}-Pb^{2+}-Cl^{-}$, что приводит к небольшому увеличению R(O-Pb) в тетраэдрах вплоть до 2,57 Å и некоторому отличию этого тетраэдра от других (таблица).

В структурах некоторых минералов (хлороксифит Pb₃CuO₂(OH)₂Cl₂, риктурнерит Pb₇O₄Mg(OH)₅Cl₃, дамараит Pb₃O₂(OH)Cl, мендипит Pb₃O₂Cl₂) обнаружены сдвоенные цепочки (ленты) оксоцентрированных тетраэдров с общим мотивом $[O_4Pb_6]^{4+}$ [Krivovichev, Burns, 2001]. Все они содержат дополнительные крупные анионы Cl⁻, обеспечивающих изолированность оксоцентрированных лент (рис. 3).

Двумерные слои из тетраэдров OPb₄, соединяющихся по ребрам, выделяются в структурах простых оксидов свинца: глёт (литаргит) PbO



Рис. 2. Цепь из трех тетраэдров [OPb4], вытянутая вдоль ос
иbв структуре фридита ${\rm Pb}_8{\rm Cu}[{\rm AsO}_3]_2{\rm O}_3{\rm Cl}_5$. Выделена элементарная ячейка

«плоские слои» и массикоте PbO «гофрированные слои». Слои литаргитового типа отмечены в минералах перите PbBiO₂Cl, а также в иод-содержащих шварцембергите Pb₅IO₄(OH)₂Cl₃ и зеелигерите Pb₃IO₄Cl₃ [Bindi et al., 2008]. Однако более распространенными среди рассмотренных структур оказались анионоцентрированные слои «с разрывами» (согласно классификации монографии [Кривовичев, Филатов, 2001]).

Тетраэдры OPb₄ таких слоев соединены по ребру, разрывы могут оставаться незаполненными, как



Рис. 3. Бесконечная вдоль оси *а* лента [O₄Pb₆] в структуре дамараита Pb₃O₂(OH)Cl. Выделена элементарная ячейка



Рис. 4. Слои тетраэдров $[OPb_4]$ в плоскости *a-с* с разрывами, заполненными $[VO_4]$ -тетраэдрами в структуре комбатита $Pb_{14}[VO_4]_2O_9Cl_4$. Выделена элементарная ячейка

в структуре минерала бликсита $Pb_8O_5(OH)_2Cl_4$, либо заполняться катионоцентрированными тетраэдрами. К последним можно отнести структуры симесита $Pb_{10}[SO_4]O_7C_{l4}$ ·H₂O, салинита $Pb_{14}[AsO_4]_2O_9C_{l4}$ и его аналога комбатита $Pb_{14}[VO_4]_2O_9C_{l4}$, герероита $Pb_{32}[AsO_4]_2[(Si,As,V,Mo)O_4]_2O_{20}Cl_{10}$ и мерехедита $Pb_{47}O_{24}(OH)_{13}Cl_{25}$ [BO₃]₂[CO₃]. Межслоевое пространство в рассмотренных структурах могут заполнять как дополнительные катионоцентрированные полиэдры, так и слои анионов Cl^- (рис. 4).

Двумерные оксоцентрированные постройки из тетраэдров [OPb₄], соединенных по вершинам в слои с кольцевыми пустотами, наблюдаются в структурах минералов Pb-филлотунгстита Pb[(W,Fe)₇(O,OH)₂₁]2H₂O [Grey et al., 2013] и плюмбонакрита Pb₅C₃(O₁₂H₂) [Krivovichev, Burns, 2000а]. Кольца из ориентированных в разные стороны тетраэдров с общей формулой $[O_2Pb_5]^{6+}$ содержат достаточно крупные пустоты, в которых могут размещаться группировки [WO₄], [CO₃], а также дополнительные изолированные тетраэдры [OPb₄].

Островные комплексы из изолированных тетраэдров $[OPb_4]^{6+}$ оказались весьма редкими и были отмечены лишь в структурах молибдофиллита Pb₈Mg₉[Si₁₀O₂₈](OH)₈O₂[CO₃]₃·H₂O [Kolitsch et al., 2012] и плюмбонакрита Pb₅C₃(O₁₂H₂) [Krivovichev, Burns, 2000а]. Данные тетраэдры характеризуются V_(ПВД) 13,0–13,7 Å³, при среднем значении V_(ПВД) среди всех рассмотренных оксоцентрированных комплексов 16,2 Å³. Островные тетраэдры в структуре плюмбонакрита связаны с анионами [CO₃]²⁻ посредством треугольных группировок (OH)Pb₃

в дополнение к слабым Ван-дер-Ваальсовым связям [Krivovichev, Burns, 2000a].

Трехмерный каркас тетраэдров обнаружен только в структуре оксиплюмборомеита $Pb_2Sb_2O_7$ [Hålenius, Bosi, 2013]. Связанные в его структуре в каркас тетраэдры весьма компактны: их объем не превышает 5,8 Å³. Эта величина соответствует минимальным значениям объемов тетраэдров, полученных ранее для силикатов свинца [Еремина и др., 2021]. Примечательно, что в структуре этого минерала содержатся целых два взаимопроникающих каркаса: помимо анион-центрированного из связанных вершинами тетраэдров [OPb₄] выявлен и катион-центрированный из октаэдров [SbO₆], также связанных вершинами (рис. 5).

Кислородные позиции в анион-центрированном каркасе этого минерала характеризуются высокими значениями $\sum s_{ij}$ вплоть до 2,78 э, что согласуется с отмеченной в [Еремина и др., 2021] отрицательной линейной зависимостью объемов тетраэдров от суммы валентностей на кислороде.

Обсуждение результатов и выводы. Как видно из таблицы, в различных кристаллических структурах характеристики тетраэдров OPb₄, а также контактов O–Pb в них могут довольно сильно различаться. Так, на кислородных позициях [OPb₄] тетраэдров величина $\sum s_{ij}$ (при расчете со стандартными параметрами уравнения (1)) находится в диапазоне 2,20–2,45 э. Исключением являются структуры оксохлоридов зеелигерита и шварцембергита, содержащие дополнительные ионы I⁻. Для прочих кислородных позиций величина $\sum s_{ij}$ находится в диапазоне 1,70–2,15 э (см. рис. 6). Рис. 5. Взаимопроникающие катион-центрированный и анионоцентрированный каркасы, представленные в структуре оксиплюмбороммеита октаэдрами [SbO₆] и тетраэдрами [OPb₄], соответственно. Выделена элементарная ячейка



Практически всегда контакты О-Рв в тетраэдрах [OPb₄] характеризуются значениями *R*(O-Pb) от 2,07 до 2,58 Å при соответствующих значениях Ω(О-Рb) от 12 до 20% (рис. 7). Это соответствует данным [Еремина и др., 2021] для силикатов свинца, где расстояния О-Рb в оксоцентрированных тетраэдрах фиксировались в интервале от 2,10 до 2,70 Å с минимальными значениями Ω(O–Pb) в тетраэдрах [OPb₄] равными 12%. Единственным выявленным исключением является структура минерала шаннонита [Krivovichev, Burns, 2000b], в которой наблюдаются специфические слои тетраэдров OPb₄ с аномально малой величиной Ω(O-Pb) одного из контактов равной 7,6%. Заметим, что для ионов О²⁻, относящихся к катионным полиэдрам PbO_n, эти значения систематически понижаются вплоть до 2–3%. А значения Ω(О–М) кислородных контактов в устойчивых катион-центрированных группировках (таких как [SiO₄], [SO₄], [CO₃]) всегда составляют не менее 22%.

Таким образом, наличие у атома кислорода катионного контакта с величиной $\Omega(O-M)>20\%$ весьма однозначно свидетельствует о принадлежности кислорода к катион-центрированной подрешетке. А наличие хотя бы у одного из четырех контактов O–Pb значения $\Omega<12\%$ в подавляющем большинстве случаев позволяет говорить о неоправданности использования для такой кислородной позиции анионоцентрированного описания.

На рис. 8 приведена гистограмма распределения $V_{(\Pi B Д)}$ кислородных позиций в изученном массиве структур. Как видно, величина $V_{(\Pi B Д)}$ может меняться в весьма значительном интервале и не является характеристическим параметром для

выделения оксоцентрированных тетраэдров. Около 60% атомов кислорода катион-центрированных группировок характеризуются теми же объемами, что и ионы, центрирующие тетраэдры [OPb₄] — от 13 до 18 Å³.

Таким образом, в результате проведенного анализа межатомных расстояний, объемов координационных полиэдров, $V_{(\Pi B Д)}$, телесных углов Ω Pb–O контактов 1567 кислородных позиций в 216 кристаллических структурах свинец-содержащих минералов было установлено следующее:

 Использование стандартного уравнения валентностей связей с универсальным множителем приводит к завышенным значениям сумм валентностей связи (2,20–2,45 э) на кислородах, принадлежащих оксоцентрированным тетраэдрам, по сравнению со значением суммы валентных усилий на большинстве прочих кислородных позиций (1,70– 2,15 э). Исключением из данного правила являются некоторые йодсодержащие минералы.

2) Величины телесных углов $\Omega(O-Pb)$ кислородных позиций анионоцентрированных тетраэдров находятся строго в диапазоне от 12 до 20% для всех 4-х контактов. Значение Ω менее 10–12% для Pb–O контакта является геометрическим критерием кристаллохимической неоправданности выделения оксоцентрированного тетраэдра. Значения $\Omega(O-M)$ кислородных контактов в устойчивых катион-центрированных группировках всегда больше и составляют не менее 22%.

 Величины V_(ПВД) не позволяют надежно выделять кислородные позиции оксоцентрированных построек в структурах соединений, однако позволяют исключить позиции, однозначно принадлежащие



Кислородная позиция

Рис. 6. Распределение сумм валентных усилий на кислородных позициях в свинец содержащих минералах, рассчитанное с использованием стандартных параметров уравнения (1). Красными квадратами отмечены позиции O^{2–} тетраэдров OPb₄, точками — прочие кислородные позиции, включая (OH)[–]-группы и молекулы H₂O



Ω(O–Pb), %

Кислородная позиция

Рис. 7. Величины телесных углов Ω для Pb–O контактов в изучаемых структурах. Квадратами отмечены контакты в тетраэдрах OPb_4 , точками — прочие контакты $O^{2-}Pb^{2+}$. Красная пунктирная линия соответствует минимальному значению Ω для Pb–O контактов в тетраэдрах OPb_4 (13%)



Рис. 8. Значения V_(ПВД) кислородных позиций в изученном массиве кристаллических структур. Квадратами отмечены объемы кислородных позиций тетраэдров (OPb₄), точками — объемы прочих кислородных позиций

катион-центрированным полиэдрам, характеризующиеся V $_{(\Pi B Д)}$ <13,0 Å 3 или >18,5 Å 3 (см. рис. 8).

4) Выявленные цифровые индикаторы могут быть использованы при автоматизированном поиске устойчивых группировок оксоцентрированных тетраэдров, определяющих функциональные свойства изучаемых соединений, в больших массивах кристаллоструктурных данных (в том числе

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремина Т.А., Белоконева Е.Л., Еремин Н.Н. и др. Кристаллохимический подход к выделению оксоцентрированных комплексов в силикатах двухвалентного свинца // Кристаллография. 2021. Т. 66, № 1. С. 34–46.

2. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.

3. *Bergerhoff G., Paeslack J.* Sauerstoff als Koordinationszentrum in Kristallstrukturen // Z. Kristallogr. Bd. 126. 1968. S. 112–123.

4. *Bindi L., Bonazzi M.D., Pratesi G.*, et al. The crystal structure of seeligerite, Pb₃IO₄Cl₃, a rare Pb-I-oxychloride from the San Rafael mine, Sierra Gorda, Chile // Mineralogical Magazine. 2008. Vol. 72. P. 771–783.

5. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. P. 3576–3586. https://topospro.com с применением алгоритмов машинного обучения) без привлечения программ визуализации кристаллических структур.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А16-116033010121-7 «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии».

6. *Brown I.D.* Chemical and steric constraints in inorganic solids // Acta Cryst. B48. 1992. P. 553–572.

7. *Brown I.D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Cryst. B41. 1985. P. 244–247.

8. Caro P.E. OM_4 tetrahedra linkages and the cationic group (M0)nn+ in rare earth oxides and oxysalts // Journal of the Less Common Metals. 1968. Vol. 16. P. 367–377.

9. *Gagne O.C., Hawthorne F.C.* Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen // Acta Cryst. B71. 2015. P. 562–578.

10. *Grey I.E., Mumme W.G., MacRae C.M.* Lead-bearing phyllotungstite from the Clara mine, Germany with an ordered pyrochlore–hexagonal tungsten bronze intergrowth structure // Mineralogical Magazine. 2013. Vol. 77, № 1. P. 57–67.

11. *Hålenius U., Bosi F.* Oxyplumboroméite, $Pb_2Sb_2O_7$, a new mineral species of the pyrochlore supergroup from Harstigen mine, Värmland, Sweden // Mineralogical Magazine. 2013. Vol. 77, N 7. P. 2931–2939.

12. Kolitsch U, Giester G. Elyite, $Pb_4Cu(SO_4)O_2(OH)_4H_2O$: Crystal structure and new data // American Mineralogist. 2001. Vol. 85. P. 1816–1821.

13. *Kolitsch U., Merlino S., Holtstam D.* Molybdophyllite: crystal chemistry, crystal structure, OD character and modular relationships with britvinite // Mineralogical Magazine. 2012. Vol. 76, № 3. P. 493–516.

14. *Krivovichev S.V., Brown I.D.* Are the compressive effects of encapsulation an artifact of the bond valence parameters? // Z. Kristallogr. 2001. Bd 216. S. 245–247.

15. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* Crystal chemistry of basic lead carbonates. I. Crystal structure of synthetic shannonite, $Pb_2O(CO_3)$ // Mineralogical magazine. 2000a. Vol. 64, № 6. P. 1063–1068.

16. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* Crystal chemistry of lead oxide chlorides. I. Crystal structures of synthetic mendipite, $Pb_3O_2Cl_2$, and synthetic damaraite, $Pb_3O_2(OH)Cl$ // European Journal of Mineralogy. 2001. Vol. 13. P. 801–809.

17. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic 'plumbonacrite' // Mineralogical Magazine. 2000b. Vol. 64, № 6. P. 1069–1075.

18. Siidra O.I., Krivovichev S.V., Chukanov N.V., et al. The crystal structure of $Pb_5(As^{3+}O_3)Cl_7$ from the historic slags of Lavrion, Greece–a novel Pb (II) chloride arsenite // Mineralogical Magazine. 2011. Vol. 75, № 2. P. 337–345.

Статья поступила в редакцию 29.10.2023, одобрена после рецензирования 19.12.2023, принята к публикации 05.03.2024

Приложение 1

https://cloud.mail.ru/public/VG4y/nSfvmCPEu