УДК 549.73+548.736.5+430.123 (495.11)

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФИДЛЕРИТЕ-1А ИЗ АНТИЧНЫХ ШЛАКОВ ЛАУРИОНА, ГРЕЦИЯ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СИСТЕМА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Н. В. Зубкова<sup>1</sup>\*, Н. В. Чуканов<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН И. В. Пеков<sup>1</sup>, академик РАН Д. Ю. Пущаровский<sup>1</sup>, А. Катеринопулос<sup>3</sup>, П. Вудурис<sup>3</sup>, А. Магганас<sup>3</sup>

Поступило 20.04.2017 г.

На монокристалле изучена кристаллическая структура (R = 0,0750) фидлерита-1A Pb<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>F(OH) · H<sub>2</sub>O из античных шлаков Лауриона (Греция). Минерал триклинный, a = 8,5741(7), b = 8,0480(5), c = 7,2695(4) Å,  $\alpha = 90,087(5)$ ,  $\beta = 102,126(6)$ ,  $\gamma = 103,424(6)^{\circ}$ , V = 476,37(6) Å<sup>3</sup>, Z = 2. Катионы Pb<sup>2+</sup> центрируют двухшапочные тригональные призмы Pb(1)F(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>6</sub>, Pb(2)(OH)<sub>2</sub>FCl<sub>5</sub> и Pb(3)(OH)F<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>. В структуре присутствует дополнительная позиция Pb', на 10% заполненная Pb<sup>2+</sup>. Выделяются два основных структурных фрагмента, чередующихся вдоль оси a: (100) слои из Pb(2)- и Pb(3)-центрированных полиэдров и зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси b, из полиэдров Pb(1), соединённых между собой через общие рёбра. Приведён ИК-спектр фидлерита-1A.

*Ключевые слова*: фидлерит, фторид-хлорид свинца, античный шлак, Лаурион, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия, водородные связи.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-5652486183-87

Окрестности греческого города Лаурион, расположенного на полуострове Аттика, известны залежами полиметаллических руд, добыча которых происходила с некоторыми перерывами на протяжении около 5000 лет [1]. Наиболее активная эксплуатация рудных месторождений Лауриона приходится на два периода — с VI по III века до н.э. и с конца позапрошлого века до 1970-х гг. В античное время добыча руды производилась главным образом ради серебра (в подчинённом количестве извлекался и свинец), тогда как шлаки, содержащие другие рудные компоненты (остаточный Pb, а также Zn, Cu, As, Sb), в основном захоранивали в море. Взаимодействие различных компонентов шлаков с морской водой на протяжении более чем двух тысячелетий привело к образованию большого числа новых минеральных фаз. К настоящему времени их разнообразие в античных шлаках Лауриона превысило сотню, и в это число входит много редких и эндемичных минеральных видов, преимущественно относящихся к хлоридам, гидроксидам, арсенатам, арсенитам и сульфатам Pb, Cu, Fe, Zn, Ag.

Знание форм фиксации токсичных элементов (Pb, As, Cu и др.) в различных условиях важно с точки зрения проблемы их иммобилизации в промышленных отходах. Ранее нами в шлаках Лауриона были описаны хлорарсениты  $Pb_5(As^{3+}O_3)$  Cl<sub>7</sub>,  $Pb_2(As^{3+}O_2OH)Cl_2$  и  $Pb_6Cu^+(As^{3+}O_3)_2Cl_7$  [2–4]. Эти соединения содержат мышьяк и медь в низковалентных состояниях, не вполне обычных для минералов зоны гипергенеза рудных месторождений, что однозначно говорит о восстановительных условиях кристаллизации в системе металлургический шлак — морская вода. В настоящей работе приведены новые данные о фидлерите-1A из захоронённого в море шлакового отвала античных плавилен в Паха Лимани (Pacha Limani).

Фидлерит  $Pb_3Cl_4F(OH) \cdot H_2O$  — редкий минерал преимущественно техногенного происхождения: в основном это вторичная фаза металлургических шлаков [1, 5–7]. Ранее из античных шлаков Лауриона был изучен фидлерит-2*M*, а в некоторых его кристаллах было отмечено присутствие вростков политипа 1*A* (неупорядоченные смешаннослойные срастания с преобладающим политипом 2*M*) [8]. Находка монокристаллов фидлерита-1*A* в шлаке из

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт проблем химической физики

Российской Академии наук,

Черноголовка Московской обл.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>National and Kapodistrian University of Athens, Greece

<sup>\*</sup>E-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Паха Лимани позволила уточнить его кристаллическую структуру, получить высококачественный ИК-спектр и сделать выводы о характере водородных связей. Фидлерит-1A образует в кавернах (газовых пузырях) преимущественно силикатного шлака бесцветные таблитчатые кристаллы размерами до 0,1×0,3×0,5 мм в тесной ассоциации со светло-жёлтыми толстотаблитчатыми и изометричными кристаллами фосгенита Pb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) Cl<sub>2</sub>.

Химический состав фидлерита-1А изучен методом локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе "Tescan Vega II" ХМU с энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (ускоряющее напряжение 15,7 кВ; ток зонда 0,5 нА). Найдено (среднее из трёх измерений, мас.%): Pb 76,46, Cl 17,34, F 2,24, сумма 96,04. Определение H<sub>2</sub>O не производилось из-за недостаточного количества вещества. Эмпирическая формула, рассчитанная на три атома Pb с учётом баланса зарядов и данных рентгеноструктурного анализа (см. ниже): Pb<sub>3.00</sub>Cl<sub>3.98</sub>F<sub>0.96</sub>(OH)<sub>1.06</sub>·H<sub>2</sub>O. Кристаллическая структура фидлерита-1А решена на монокристалле с размерами 0,04×0,09×0,28 мм. Трёхмерный набор дифракционных отражений получен при комнатной температуре с использованием монокристального дифрактометра Xcalibur S CCD на  $MoK_{\alpha}$ -излучении  $(\lambda = 0,71073 \text{ Å})$  для полной сферы обратного пространства в интервалах углов 0 от 2,61 до 26,37°. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета программ CrysAlis v. 1.171.37.34. Параметры триклинной элементарной ячейки, уточнённые с использованием 4380 отражений: a = 8,5741(7), b = 8,0480(5), c = 7,2695(4) Å,  $\alpha =$ = 90,087(5),  $\beta$  = 102,126(6),  $\gamma$  = 103,424(6)°, V =

= 476,37(6) Å<sup>3</sup>, Z = 2. Структура определена на основе прямых методов в рамках пр. гр. *P*-1 и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов с использованием комплекса программ SHELX-97 [9]. Заключительный фактор расходимости *R* = 0,0750 для 1723 независимых отражений с *I* > 2 $\sigma$ (*I*). Координаты атомов и параметры их тепловых смещений приведены в табл. 1.

Структура фидлерита-1А из Лауриона близка к ранее изученной структуре этого политипа из древних железорудных шлаков периода этрусков с побережья залива Баратти в регионе Тоскана, Италия [8]. Ка-тионы Pb<sup>2+</sup> в трёх основных кристаллографически неэквивалентных позициях центрируют двухшапочные тригональные призмы (KЧ = 8)  $Pb(1)F(H_2O)Cl_6$ ,  $Pb(2)(OH)_2FCl_5$  и  $Pb(3)(OH)F_2Cl_5$ . Главным отличием изученного нами образца от итальянского фидлерита-1А является присутствие дополнительной позиции Рb', частично (на 10%) заполненной катионами Pb<sup>2+</sup>. Эта позиция располагается на расстоянии 2,97 Å от Pb(1), что делает невозможным их одновременное заселение. Уточнение коэффициента заселённости Pb(1) показало, что эта позиция заполнена на 90%. Рб' также центрирует двухшапочную тригональную призму Pb'(OH)(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>6</sub>. Межатомные расстояния в структуре фидлерита-1А приведены в табл. 2. В структуре выделяются два основных фрагмента, чередующиеся вдоль оси а: (100) слои из чередующихся центрированных Pb(2)- и Pb(3)-полиэдров (рис. 1а) и зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси b, из полиэдров Pb(1), соединённых между собой через общие рёбра (полиэдры, центрированные слабозаселенной позицией Pb', образуют топологически идентичные цепочки, "вложенные"

**Таблица 1.** Координаты (x, y, z) атомов, параметры их тепловых смещений ( $U_{3KB}$ , Å<sup>2</sup>) и заселённости позиций (s.o.f.) в структуре фидлерита-1*A* 

Позиция	x	У	z	$U_{ m eq}$	s.o.f.
Pb(1)	0,37024(11)	0,21458(12)	0,32535(13)	0,0208(4)	Pb <sub>0,903(5)</sub>
Pb'	0,3705(9)	-0,2762(10)	0,3233(13)	0,018(3)	Pb <sub>0,097(5)</sub>
Pb(2)	0,89593(10)	0,35231(10)	0,27289(12)	0,0210(5)	1
Pb(3)	0,90088(10)	0,84639(10)	0,25981(12)	0,0211(5)	1
Cl(1)	0,1925(7)	0,4209(8)	0,0843(8)	0,0248(13)	1
Cl(2)	0,3448(7)	0,4595(8)	0,6354(10)	0,0257(12)	1
Cl(3)	0,1951(7)	0,9226(8)	0,0913(8)	0,0261(13)	1
Cl(4)	0,3496(8)	0,9658(8)	0,6343(11)	0,0280(13)	1
F	0,9289(18)	0,8595(19)	0,612(2)	0,029(3)	F <sub>0,90</sub> (OH) <sub>0,10</sub>
O = OH	0,945(2)	0,364(2)	0,614(2)	0,020(3)	(OH) <sub>0,90</sub> F <sub>0,10</sub>
$Ow = H_2O$	0,5019(19)	0,7526(16)	0,9959(17)	0,029(5)	1

Pb(1) −F	2,632(13)	Pb(3) —O	2,444(17)
-Ow	2,769(13)	—F	2,517(16)
-Cl(3)	2,819(6)	—F	2,535(16)
-Cl(1)	2,865(6)	-Cl(3)	2,970(6)
-Cl(4)	3,016(6)	-Cl(2)	3,058(6)
-Cl(4)	3,048(6)	-Cl(4)	3,113(6)
-Cl(2)	3,067(6)	-Cl(1)	3,141(7)
-Cl(2)	3,108(6)	-Cl(3)	3,239(6)
Pb(2) −O	2,415(16)	Pb' — O	2,767(17)
-0	2,427(17)	-Cl(3)	2,780(10)
-F	2,555(14)	-Ow	2,827(16)
-Cl(2)	3,004(6)	-Cl(1)	2,905(11)
-Cl(1)	3,077(6)	-Cl(4)	2,999(10)
-Cl(4)	3,089(6)	-Cl(4)	3,042(11)
-Cl(1)	3,237(6)	-Cl(2)	3,096(9)
-Cl(3)	3,290(6)	-Cl(2)	3,118(10)

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в структуре фидлерита-1*А* 

в цепочки Pb(1) (рис. 1б)). Структура фидлерита-1А представлена на рис. 1в. Расположение позиций анионов F<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup> получено в соответствии с принципом, предложенным в работе [8]: в позиции, окруженной по тетраэдру четырьмя катионами Pb<sup>2+</sup>, находится атом фтора, а в позиции, имеющей в соседстве три атома свинца с одной стороны — атом кислорода ОН-группы (при этом атом водорода, по-видимому, расположен в стороне, противоположной треугольнику из атомов Pb). Частично (на 10%) заселённая позиция Рb' располагается так, что достраивает до тетраэдра треугольное окружение позиции атома кислорода ОН-группы. Таким образом, в нашем случае эта анионная позиция заселена кислородом на 90% и фтором на 10%. Вхождение фтора в позицию ОН реализуется в том случае, когда заполнена позиция Pb'. Для позиции F ситуация аналогична: её заселенность атомами F равна 90%,



**Рис. 1.** Слой из центрированных Pb(2)- и Pb(3)-полиэдров (а), слой из центрированных Pb(1)- и Pb'-полиэдров (б) и чередование этих слоёв в структуре фидлерита-1*A* (проекция вдоль оси *b*) (в) (позиции Pb' показаны светло-серыми шариками).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 486 № 1 2019



Рис. 2. ИК-спектр фидлерита-1А.

что отвечает ситуации, когда заселена позиция Pb(1), а 10% от этой позиции занято атомами кислорода ОН-группы (в случае заполнения позиции Pb' и вакансии в позиции Pb(1)).

Инфракрасный спектр порошка фидлерита-1*A*, запрессованного в таблетку с KBr (рис. 2), снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360– 3800 см<sup>-1</sup>, при разрешающей способности 4 см<sup>-1</sup> и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr. Волновые числа полос поглощения (см<sup>-1</sup>; s — сильная полоса, w — слабая полоса) и их отнесения следующие: 3545w, 3515s, 3482s (O–Hвалентные колебания молекул H<sub>2</sub>O и OH-групп), 1592w (деформационные колебания молекул H<sub>2</sub>O), 700 (плечо), 673s, 654, 592s (деформационные колебания Pb···O–H), 447 (либрационные колебания молекул воды).

Согласно известной корреляции между положением полосы O–H-валентных колебаний в ИК-спектре и расстоянием O···O между атомами кислорода группы-донора водородной связи и её акцептора [10], полоса при 3482 см<sup>-1</sup> соответствует величине O···O, равной 2,87 Å. С этой величиной хорошо согласуется расстояние OH···OH, равное 2,83(3) Å. Слабая полоса при 3545 см<sup>-1</sup> соответствует расстоянию OH···OH, равному 2,98 Å. Низкая интенсивность этой полосы говорит в пользу того, что она может быть отнесена к примесным OH-группам в позиции F: расстояние OH···OH<sub>F</sub> равно 2,95(2) Å. Таким образом, наиболее интенсивную полосу O–H- валентных колебаний при  $3515 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к молекулам  $H_2O$ , образующим слабые водородные связи с ионами  $CI^-$ .

Каждая ОН-группа имеет две степени свободы, связанные с деформационными колебаниями Pb···O–H. С учётом этого факта сильные полосы при 592 и 673 см<sup>-1</sup> отнесены к колебаниям гидроксильных групп в позиции OH, а слабые полосы при 654 и 700 см<sup>-1</sup> — к колебаниям примесных OH-групп в позиции F.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14–17–00048.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gelaude P., Kalmthout P., Rewitzer C. Lavrion, the Minerals in the Ancient Slags. Nijmegen: Janssen Print, 1996. 194 p.
- Siidra O.I., Krivovichev S.V., Chukanov N.V., Pekov I.V., Magganas A., Katerinopoulos A., Voudouris P. // Mineral. Mag. 2011. V. 75. P. 337–345.
- Siidra O.I., Chukanov N.V., Pekov I.V., Krivovichev S.V., Katerinopoulos A., Voudouris P., Magganas A. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 597–602.
- Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V., Van K.V., Pushcharovsky D.Yu., Katerinopoulos A., Voudouris P., Magganas A. // Z. Kristallogr. – Crystalline Mat. 2015. V. 230. P. 145–149.
- Kolitsch U., Brandstätter F., Schreiber F., Fink R., Auer C. // Ann. Naturhist. Museums in Wien. 2013. V. A115. P. 19–87.

87

- Cerutti G., Preite D. // Lapis. 1995. V. 20. № 4. P. 13–18.
- BMS Newsletter 79. March 2010. http://britishmicro-mountsociety.homestead.com/Gannell-Smelter. html
- Merlino S., Pasero M., Perchiazzi N. // Mineral. Mag. 1994. V. 58. P. 69–78.
- 9. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. V. A64. P. 112–122.
- Libowitzky E. // Monatsh. Chem. 1999. V. 130. P. 1047– 1059.

## NEW DATA ON FIEDLERITE-1A FROM ANCIENT SLAGS OF LAVRION, GREECE: CRYSTAL STRUCTURE AND H-BONDING

N. V. Zubkova<sup>1</sup>, N. V. Chukanov<sup>2</sup>, Corresponding Member of the RAS I. V. Pekov<sup>1</sup>, Academician of the RAS D. Yu. Pushcharovsky<sup>1</sup>, A. Katerinopoulos<sup>3</sup>, P. Voudouris<sup>3</sup>, A. Magganas<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Problem of Chemical Physics of the Russian Academy of Science, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

<sup>3</sup>National and Kapodistrian University of Athens, Greece

## Received April 20, 2017

The crystal structure (R = 0.0750) of fiedlerite-1A Pb<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>F(OH) · H<sub>2</sub>O from ancient slags of Lavrion (Greece) was studied on a single crystal. The mineral is triclinic, a = 8.5741(7), b = 8.0480(5), c = 7.2695(4) Å, ( $\alpha = 90.087(5)$ , ( $\beta = 102.126(6)$ , ( $\gamma = 103.424(6)$ ) V = 476.37(6) Å<sup>3</sup>, Z = 2. Pb<sup>2+</sup> cations centre bicapped trigonal prisms Pb(1)F(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>6</sub>, Pb(2)(OH)<sub>2</sub>FCl<sub>5</sub> and Pb(3)(OH)F<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>. Additional Pb' site with 10% occupancy was revealed in the structure. There are two basic structure fragments alternating along the a axis: (100) layers formed by Pb(2)- and Pb(3)-centred polyhedra and elongated along the b axis zig-zag chains formed by Pb(1)-centred polyhedra sharing common edges. IR spectrum of fiedlerite-1A is given.

*Keywords*: fiedlerite; lead fluoride chloride; ancient slag; Lavrion; crystal structure; IR-spectroscopy; hydrogen bonding.