

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи



ЧЕРНЯТЬЕВА
Анастасия Петровна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЯДА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ
СО СМЕШАННЫМИ АНИОННЫМИ РАДИКАЛАМИ**

Специальность 25.00.05 - минералогия, кристаллография

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, профессор
Сергей Владимирович Кривовичев

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Лапшин Андрей Евгеньевич,
Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

кандидат геолого-минералогических наук, доцент
Морозов Михаил Владимирович
Национальный минерально-сырьевой
университет «Горный», Санкт-Петербург

Ведущая организация: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар

Защита диссертации состоится «18» декабря 2014 г. в 17.00 на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, геологический факультет, ауд. 52.

E-mail: elena_badanina@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького при Санкт-Петербургском государственном университете.

Автореферат разослан « » октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат геол.-мин. наук



Е.В. Баданина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Представление о смешанных радикалах как фрагментах кристаллических структур, сформированных из кристаллохимически различных комплексов, возникло в процессе первых попыток систематизировать структуры силикатов (Bragg, 1930; Machatschki, 1928; Schiebold, 1932) и было детально развито в работах московской кристаллохимической школы (Воронков и др., 1976; Сандомирский, Белов, 1984, и мн. др.). В основу классификации смешанных анионных радикалов был положен способ сочленения координационных полиэдров и степень их полимеризации, что оказалось особенно удобным в систематике и несиликатных полимеризованных (конденсированных) радикалов: фосфатов, сульфатов, боратов и др. (Сандомирский, Белов, 1984; Расцветаева, Пушаровский, 1993; Якубович, 1996; Белоконова, 1982 и т.д.). В зарубежной науке постройки из различных координационных полиэдров получили название гетерополиэдрических структурных единиц, в систематическое исследование которых важный вклад внес проф. Ф. Хоторн и его коллеги (П. Бернс, Дж. Грайс, Р.К. Эби и др.).

Изучение минералов со смешанными анионными радикалами имеет важный фундаментальный аспект выяснения принципов структурной организации вещества в химически сложных природных системах и расширения наших знаний о структурно-химическом разнообразии царства минералов. Кроме того, данные исследования представляют и серьезный практический интерес. Так, изучение минералов и соединений с каркасными смешанными анионными радикалами представляет интерес с точки зрения создания матриц для иммобилизации радионуклидов – в частности, радиоактивного цезия. Фосфаты в этом отношении являются одной из наиболее нерастворимых и устойчивых форм. В связи с этим одной из задач данной работы стало исследование кристаллохимии и минералогии фосфатов и сульфатов меди, которые потенциально способны включать в свою структуру радионуклиды.

Цель исследования. Получение новых сведений о кристаллохимии и минералогии ряда фосфатов и сульфатов со смешанными анионными радикалами на основе экспериментального изучения кристаллохимии ряда природных объектов, а также синтетических диортофосфатов переходных металлов.

Основные задачи. 1. Изучение кристаллических структур ряда новых и плохо изученных природных фосфатов и сульфатов методами

рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, и интерпретация полученных результатов в свете концепции смешанных анионных радикалов. 2. Проведение высокотемпературных синтезов в системах $A_2O - CuO - P_2O_5$, где А – щелочной металл, и рентген-дифракционное исследование продуктов реакций. 3. Выявление топологических особенностей изученных кристаллических структур и выявление топологических связей между ними и известными соединениями.

Объекты и методы исследования.

Объекты: 1) природные фосфаты: каттит, гирвасит, бонштедтит и новый минерал уайтит- $CaMnMn$ (образцы для исследования предоставлены С.Н. Бритвиным и В.Н. Яковенчуком); 2) природные сульфаты: стеклит и вендидаит (образцы для исследования предоставлены И.В. Пековым и Н.В. Чукановым); 3) новые синтетические соединения: $CsCuPO_4$ (две модификации), $CsNaCu(P_2O_7)$, $Rb_2Cu(P_2O_7)$, $CsNaCoP_2O_7$ и $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$; **Методы:** рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, оптическая и инфракрасная спектроскопия. Структурные исследования проводились на дифрактометрах Bruker APEX Duo, Bruker Smart APEX II и Stoe IPDS II на кафедре кристаллографии и в Ресурсном центре рентген-дифракционных методов исследования СПбГУ. Для расшифровки и уточнения структур использовался программный комплекс SHELX (Sheldrick, 2008).

Научная новизна. 1. С участием автора и с использованием полученных им результатов открыты новые минеральные виды: стеклит, вендидаит (новый структурный тип) и уайтит- $CaMnMn$. 2. Уточнены кристаллические структуры каттита, гирвасита и бонштедтита. 3. Получено пять новых соединений, каждое из которых принадлежит к новому структурному типу неорганических веществ.

Практическая значимость. Результаты определения эталонных кристаллохимических характеристик (сингония, пр.гр., индексы hkl , параметры элементарной ячейки, координаты атомов, и пр.) минералов и неорганических соединений включены или будут включены в банк кристаллоструктурных данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) и могут быть использованы для изучения корреляции типа состав-строение-свойства. Результаты работы могут быть использованы в лекционных курсах по кристаллографии и кристаллохимии минералов и неорганических соединений.

Защищаемые положения.

1. Основу кристаллических структур бонштедтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$, гирвасита $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$, уайтита– $\text{CaMnMnCaMnMn}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ и стеклита $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, изученных автором, составляют смешанные анионные радикалы, состоящие из искаженных октаэдров MO_6 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Al}$), тетраэдрических групп TO_4 ($\text{T} = \text{P}, \text{S}$) и, в случае бонштедтита и гирвасита, групп CO_3 . Заряд анионных радикалов компенсируется вхождением в полости или межслоевые пространства крупных низкозарядных катионов Na^+ , K^+ или Ca^{2+} .

2. В кристаллических структурах каттиита $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22-1A2}$ и вендидаита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$ минералов исследованных в данной работе, основную структурообразующую роль играют водородные взаимодействия, связывающие между собой октаэдрические и тетраэдрические комплексы.

3. Кристаллохимическое разнообразие и широкое развитие полиморфизма в безводных фосфатах меди и щелочных металлов, включая шесть новых соединений полученных автором, определяется гибкостью смешанных медь-фосфатных анионных радикалов и их приспособляемостью к количеству и размеру щелочных катионов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI Международном Симпозиуме "Минералогические Музеи" (Санкт-Петербург, 2008), VI Международной конференции неорганических соединений (Дрезден, 2008), XX, XXI и XXII молодежных конференциях памяти К.О.Кратца (Петрозаводск, 2009; Санкт-Петербург, 2010; Апатиты, 2011), IX и X конференциях молодых ученых "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии (Москва, 2009, 2010), XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов" (Москва, 2010), XX Конгрессе Международной минералогической ассоциации (Будапешт, 2010), XVII Международной конференции по кристаллохимии, дифрактометрии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011), XXII Конгрессе Международного Союза кристаллографов (Мадрид, 2011), IV научно-технической конференции молодых ученых "Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий" (Апатиты, 2012), III Центрально-Европейской минералогической конференции и V Карпатской конференции по минералам (Мишкольц, 2012), Международном минералогическом семинаре "Кристаллическое твердое и не кристаллическое состояние

минерального вещества (Минералогическая кристаллография 2012)" (Сыктывкар, 2012), I Европейской Минералогической Конференции (Франкфурт-на-Майне, 2012), V Международной научной конференции "Экологические проблемы недропользования. Наука и образование", (Санкт-Петербург, 2012), III Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2013), Ежегодной Европейской геологической конференции (Вена, 2013), II Международной конференции по глинистым минералам и слоистым материалам (Санкт-Петербург, 2013) и III Международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия" (Новосибирск, 2013).

По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 6 статей в реферируемых журналах и тезисы 17 докладов на российских и международных конференциях. Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов СПбГУ 3.37.84.2011, 3.41.1165.2011, 3.46.648.2012, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт 3.38.83.2012) и ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы" (госконтракт 16.518.11.7096).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, заключения и 3 глав; содержит 168 страниц текста, 26 рисунков, 47 таблиц и список литературы, включающий 179 наименований. Во введении дается общая характеристика работы, в главе 1 и 2 – основные сведения о строении, условий образования и классификации фосфатов и сульфатов, по литературным данным, а так же приводятся данные уточненных структур б минералов. В главе 3 описываются методы синтеза фаз диортофосфатов со щелочными катионами проводимые нами в лаборатории кристаллогенезиса кафедры кристаллографии геологического факультета, приводятся данные экспериментального изучения новых синтетических фаз полученных при температуре 650°. В заключении рассматривается тезисное изложение основных результатов работы.

Минералы для исследования предоставлены сотрудниками Геологического Института Кольского научного центра Российской академии наук В. Н. Яковенчуком, Я. А. Пахомовским, московскими коллегами Н. В. Чукановым и И. В. Пековым, а также С.Н. Бритвиным (Институт наук о земле СПбГУ) и М. Н. Мурашко (ЗАО «Систематическая минералогия»). Синтез новых соединений проводился под чутким руководством

Д. В. Спиридоновой в лаборатории роста кристаллов кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ, а рентгенографические исследования под руководством профессора С. В. Кривовичева.

Исследования химического состава минералов проводились в Геологическом институте Кольского научного центра РАН Апатиты В. Н. Яковенчуком и Я. А. Пахомовским.

Работа выполнена на базе лабораторий кафедры кристаллографии, Санкт – Петербургского Университета и в Ресурсном центре СПбГУ «Рентген-дифракционные методы исследования».

Благодарности.

Автор приносит благодарность своему научному руководителю Сергею Владимировичу Кривовичеву за помощь, терпение и поддержку на всех этапах работы. Автор признателен Дарье Валерьевне Спиридоновой и Сергею Николаевичу Бритвину, Юрию Олеговичу Пунину за консультации по проведению синтеза новых соединений. Автор благодарен Т. Ф. Семеновой, М. Г. Кржижановской, Н. В. Платоновой, А. А. Золотареву, В. В. Гуржию, О. И. Сийдре, И. В. Рождественской, А. А. Филатовой, С.Ю. Янсон – за помощь на разных этапах исследований; В. Н. Яковенчуку, Г. Ю. Иванюку, И. В. Пекову, Н. В. Чуканову, М. Н. Мурашко, А. А. Антонову, В. Г. Кривовичеву за предоставление образцов природных фосфатов и сульфатов. За проведение отдельных исследований благодарю В. Б. Трофимова, С. Н. Волкова, Р. С. Бубнову (РФА, ИК-спектроскопия, ДСК) и С. К. Филатова (консультации по вопросам кристаллохимии). Автор глубоко признателен своим первым учителям А. Г. Булаху, А. Б. Морозовой, благодарен родным и близким за понимание и поддержку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Основу кристаллических структур боншtedтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$, гирвасита $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$, уайтита– $\text{CaMnMnCaMnMn}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ и стеклита $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, изученных автором, составляют смешанные анионные радикалы, состоящие из искаженных октаэдров MO_6 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Al}$), тетраэдрических групп TO_4 ($\text{T} = \text{P}, \text{S}$) и, в случае боншtedтита и гирвасита, групп CO_3 . Заряд анионных радикалов компенсируется вхождением в полости или межслоевые пространства крупных низкозарядных катионов Na^+ , K^+ или Ca^{2+} .

Уайтит- $\text{CaMnMnCaMnMn}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$. Новый минерал уайтит-(CaMnMn) был обнаружен в щелочных пегматитах месторождения

Хагендорф (Бавария). Уайтит-СаMnMn относится к группе минералов с общей формулой $XM_1M_2M_3(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$. Различие заселенности позиции M3 в структурах этих минералов определяет принадлежность к подгруппе джансита ($M_3 = Fe^{3+}$) или уайтита ($M_3 = Al^{3+}$). Минерал характеризуется уникальными заселенностями катионных позиций (обнаруженными впервые): в позиции X - преимущественно Ca, в позиции M1 - Mn, в позиции M2 - Mn, и в позиции M3 только Al^{3+} , что определяет минеральный вид как уайтит-СаMnMn. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в таблице 1.

Уайтит-СаMnMn кристаллизуется в пространственной группе $P2/a$ моноклинной сингонии. Структура минерала каркасная (по классификации фосфатов предложенной Келлером (Keller, 1974), в которой известные фосфаты и арсенаты подразделяются по характеру объединения координационных полиэдров катионов (КПК)). В структуре минералов этой группы выделяют слои параллельные плоскости (001), вдоль которой наблюдается спайность. Атомы в позиции M3 и M1 координируются шестью атомами кислорода и образуют искаженные октаэдры, координационные полиэдры металлов объединяются через тетраэдры PO_4 (рис. 1а).

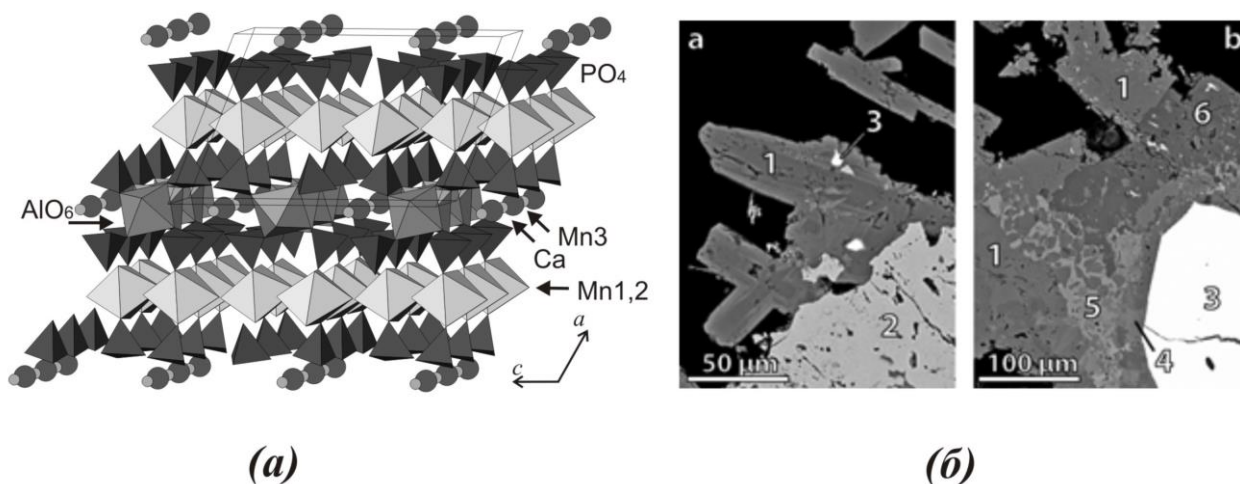


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры уайтита-СаMnMn на плоскость (001) (а), BSE изображение минералогической ассоциации: уайтит-СаMnMn (1), триплит(2), уранинит (3), конинкит (4), джансит-СаMnMn (5) и нордгауит (6) (б).

Стеклит $KAl(SO_4)_2$. Впервые в качестве минералоподобной фазы соединение $KAl(SO_4)_2$ было описано в составе высокотемпературных продуктов угольных пожаров на антрацитовых месторождениях Восточной Пенсильвании, США (1980). В 1991 году ту же фазу обнаружил Б.В.

Чесноков в горелых отвалах на Южном Урале. По данным качественного электронно-зондового анализа и порошковой рентгенографии было установлено, что это аналог синтетического тригонального $KAl(SO_4)_2$. Б.В. Чесноков с соавторами назвали эту фазу стеклитом, от русского слова «стекло». Наш минерал обнаружен в возгонах фумаролы Ядовитая на Втором шлаковом конусе Северного прорыва БТТИ. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в таблице 1.

Минерал тригональный, кристаллизуется в пространственной группе $P321$. Структура слоистая, слои параллельны плоскости (001). Катион Al^{3+} имеет шестерную координацию из атомов кислорода; координационный полиэдр можно представить в виде переходной формы от тригональной призмы к октаэдру. Образованный в этом случае смешанный анионный радикал, несущий отрицательный заряд, представляет собой объединение полиэдров AlO_6 и SO_4 через общие мостиковые атомы кислорода (рис. 2б). Калий в структуре минерала играет роль - катиона компенсатора заряда смешанного анионного радикала (рис. 2а).

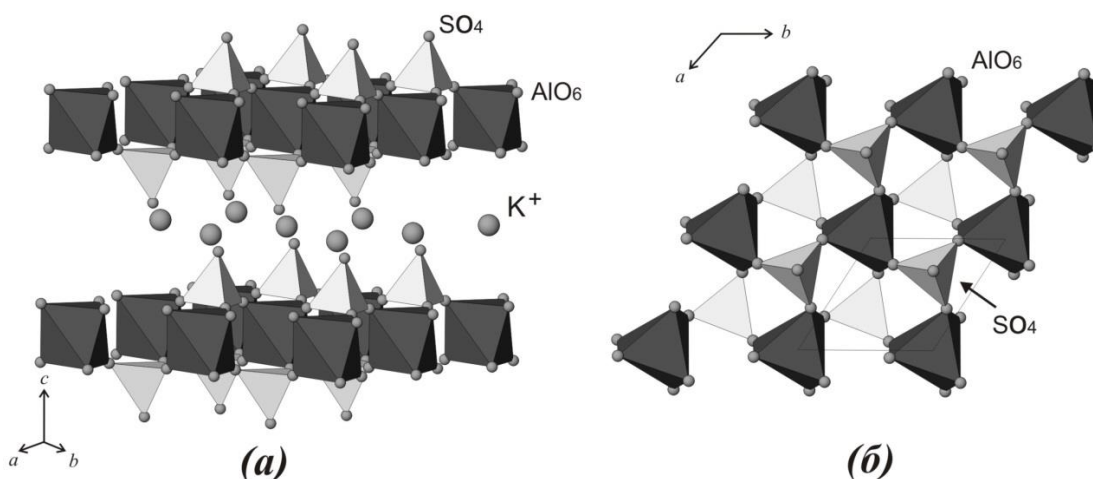


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры стеклита (а) и слоистого комплекса ${}^2_{\infty}[(Al,Fe)(SO_4)_2]$ (б).

Гирвасит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$. В работе уточнена кристаллическая структура и химическая формула гирвасита $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$, обнаруженного С.Н. Бритвиным в доломитовых карбонатах Ковдора. Основу кристаллической структуры минерала составляют гетерополиэдрические слои, образованные полимеризацией октаэдров Mg, тетраэдров PO_4 и групп CO_3 . Слои состоят из фундаментальных блоков (ФБ), каждый ФБ образован двумя Mg-октаэдрами, которые, связываясь по ребру, формируют октаэдрические димеры, декорированные тремя PO_4 и связанные с еще одним октаэдром MgO_6 , делящим общее ребро с карбонатной группой. ФБ полимеризуются с образованием цепочек, вытянутых вдоль оси a . Цепочки, в свою очередь, полимеризуются с образованием гетерополиэдрического слоя, изображенного на рис. 3. Слои заполняются катионами Ca^{2+} и Na^+ и молекулами воды, формируя комплексные двумерные электронейтральные слои, параллельные плоскости (001) (рис. 4).

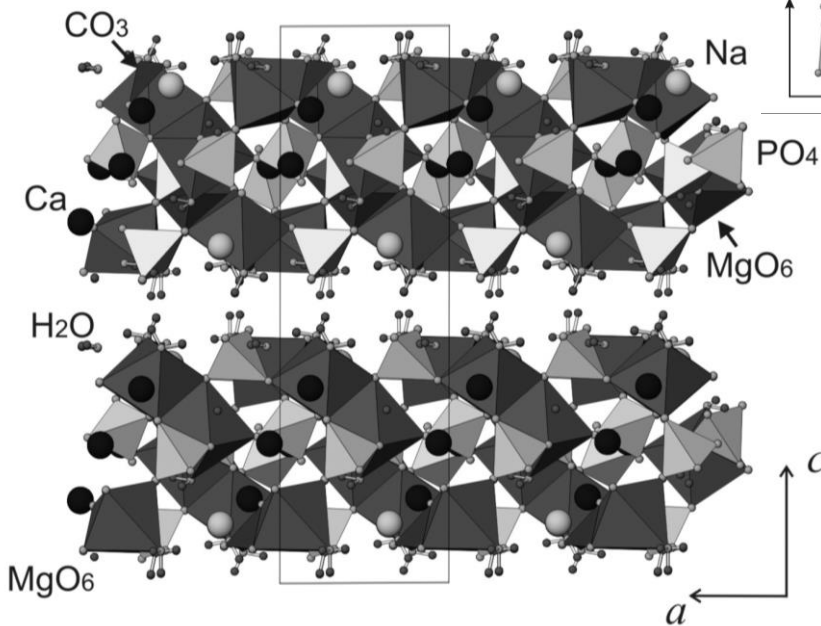
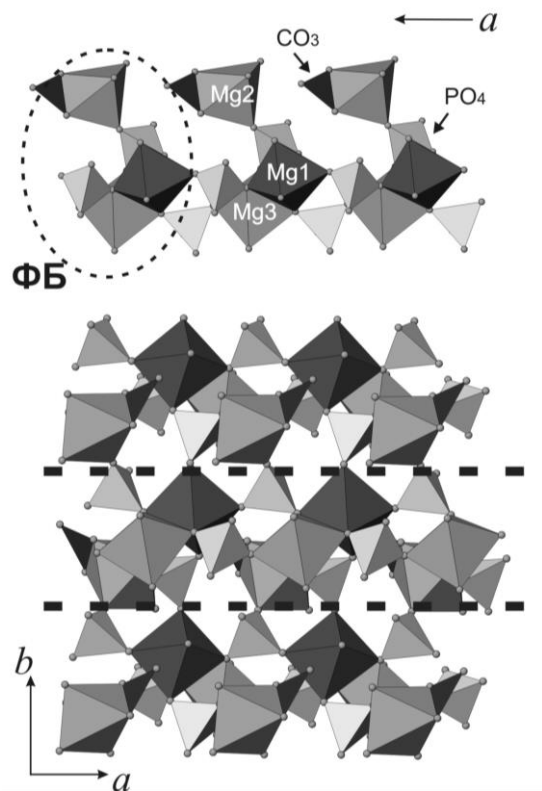


Рис. 3. Одномерная полимеризация фундаментальных блоков вдоль оси a приводит к образованию сложных цепочек (а), которые, связываясь друг с другом в направлении вдоль оси b , формируют двумерные слои (б) (штриховая линия обозначает границы цепочек внутри слоев).

Рис. 4. Кристаллическая структура гирвасита в проекции вдоль оси b .

Бонштедтит $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$. Уточнена структура бонштедтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ - редкого фосфат-карбоната натрия и железа - открытого А.П. Хомяковым с соавторами (Хомяков и др. 1982) в Хибинском и Ковдорском щелочных массивах Кольского полуострова.

Минерал принадлежит группе брэдлеита, которая состоит из четырёх минеральных видов, с общей формулой $\text{Na}_3M(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ (где $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Sr}, \text{Fe}$). До нашего исследования полные данные о кристаллической структуре бонштедтита в литературе отсутствовали. Основу кристаллической структуры составляют слои $[\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)]^{3-}$, расположенные параллельно плоскости (001) (рис. 5). Атомы Na1 и Na2 в семерной и шестерной координации, соответственно, располагаются между слоями и обеспечивают их связь в трехмерную структуру. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в таблице 1.

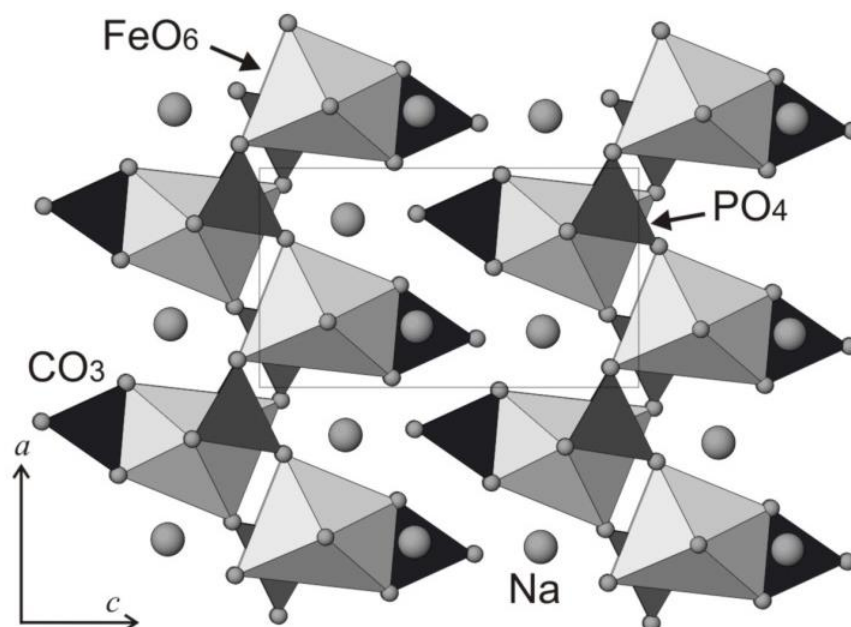


Рис. 5. Кристаллическая структура бонштедтита в проекции на плоскость (010).

Вследствие электростатического отталкивания между катионами в структурах описанных фосфат-карбонатов (бонштедтит и гирвасит), валентные углы O-Fe-O и O-Mg-O (соответственно), резко уменьшается по сравнению с углом 90° в идеальном октаэдре (рис. 6). При этом геометрия группы CO_3 остается практически неизменной - величина валентного угла O-C-O составляет 118.4° , что всего лишь на 1.6° отличается от идеального

угла 120° . Это обстоятельство указывает на ожидаемо высокую жесткость треугольника CO_3 .

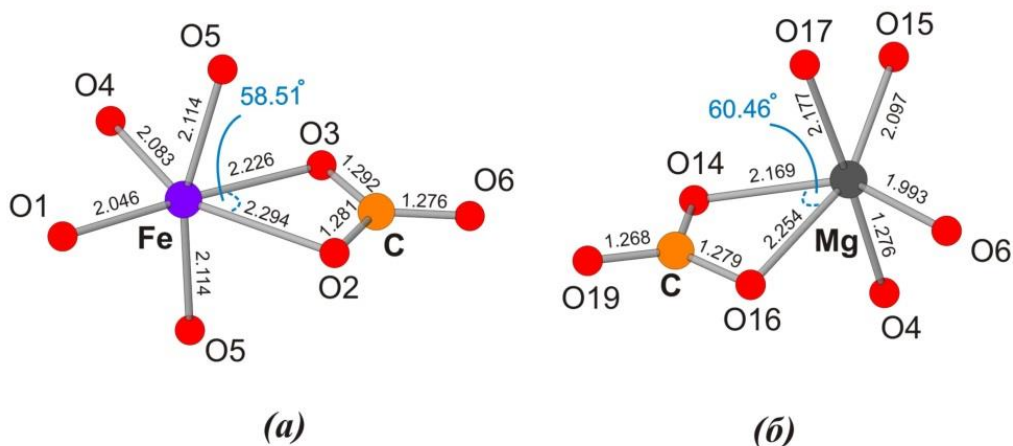


Рис. 6. Геометрия объединения октаэдра FeO_6 и треугольной группы CO_3 в структуре боншдетита (а), и объединения октаэдра MgO_6 и треугольной группы CO_3 в структуре гирвасита (б).

2. В кристаллических структурах каттиита $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}-14\text{H}_2\text{O}$ и вендидаита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$ исследованные в данной работе, основную структурообразующую роль играют водородные взаимодействия, связывающие между собой октаэдрические и тетраэдрические комплексы.

Вендидаит $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$. Минерал вендидаит из зоны окисления месторождения Ла Вендида (Чили) открыт Н.В. Чукановым с соавторами, нами была исследована его кристаллическая структура. Минерал принадлежит к новому структурному типу минералов и неорганических соединений. Минерал моноклинный, кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$. В структуре вендидаита имеет место одна позиция Al, которая координируется тремя молекулами воды и тремя группами (OH) с образованием октаэдра $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Октаэдры сочленены по общему ребру в пары, которые объединяются с соседними парами через мостиковые атомы кислорода, образуя при этом изгибающиеся цепочки (в направлении вдоль короткой диагонали ячейки в плоскости моноклинности) (рис. 7а). Молекулы воды и (OH) группы, координирующие атомы Al, образуют водородные связи с атомами кислорода тетраэдров SO_4 (рис. 7б). Анион Cl⁻ занимает позицию в межслоевом пространстве и, подобно сульфатной группе, удерживается в структуре исключительно за счет водородных связей.

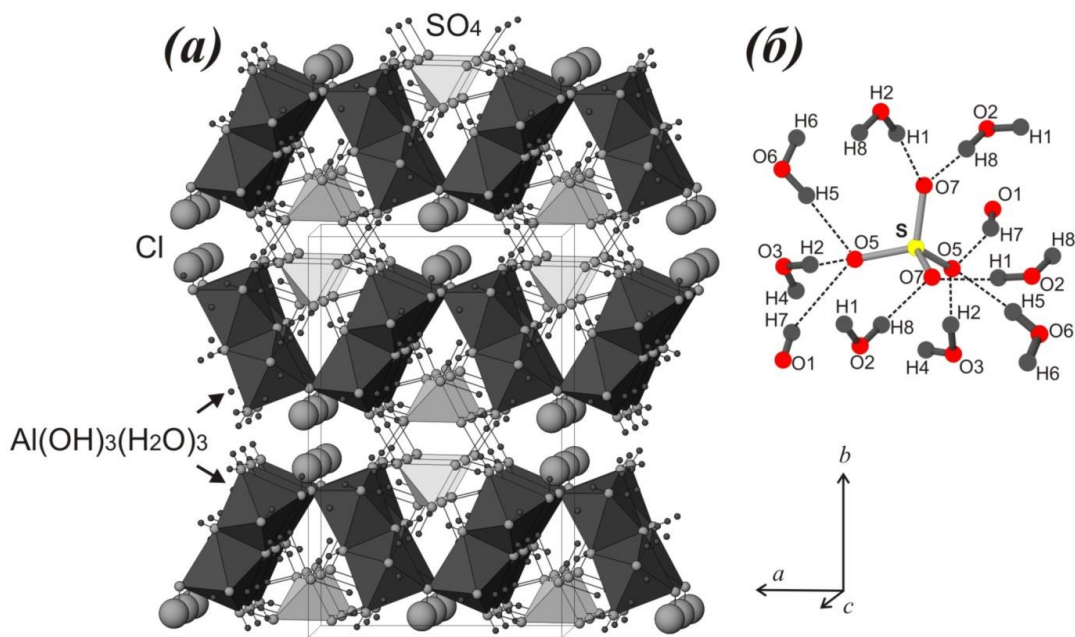


Рис. 7. Кристаллическая структура вендидаита в проекции на плоскость (001) (а) и изображение объединения SO_4 тетраэдра с молекулами воды и OH группами.

Каттиит $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$. Каттиит открыт С.Н. Бритвиным в доломитовых карбонатах Ковдора. Это 22-водный фосфат магния, в кристаллической структуре которого имеют место две симметрично независимых позиции Mg , координированные шестью молекулами воды с образованием октаэдрических комплексов (рис. 8). Изучение каттиита показало, что он является природным аналогом соединения $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$, описанного ранее в двух полиморфных модификациях.

В работе Катти с соавторами (Catti et al., 1981) было впервые указано на политипный характер соотношений между двумя полиморфами этого соединения. Согласно этой работе, структуры обоих политипов (1A1 и 1A2) построены из двойных слоев АВ, тогда как их разница вызвана различным расположением слоя В'. Нами была предложена другая интерпретация политипии в этих соединениях. Наиболее наглядно различие полиморфов можно оценить, изучив особенности смещения катионов Mg^{2+} в соседних слоях друг относительно друга (рис. 9). В структуре каттиита (так же, как и в структуре 1A2 политипа), вектора выстраивают цепочку, ориентированную вдоль телесной диагонали $[111]$ триклинной ячейки (рис. 8, в и г). В отличие от этого, в структуре 1A1 политипа цепочка векторов $\text{Mg}^{2+}\dots\text{Mg}^{2+}$ является зигзагообразной (рис. 8, а и б). В природе пока не обнаружено политипа соединения-1A1.

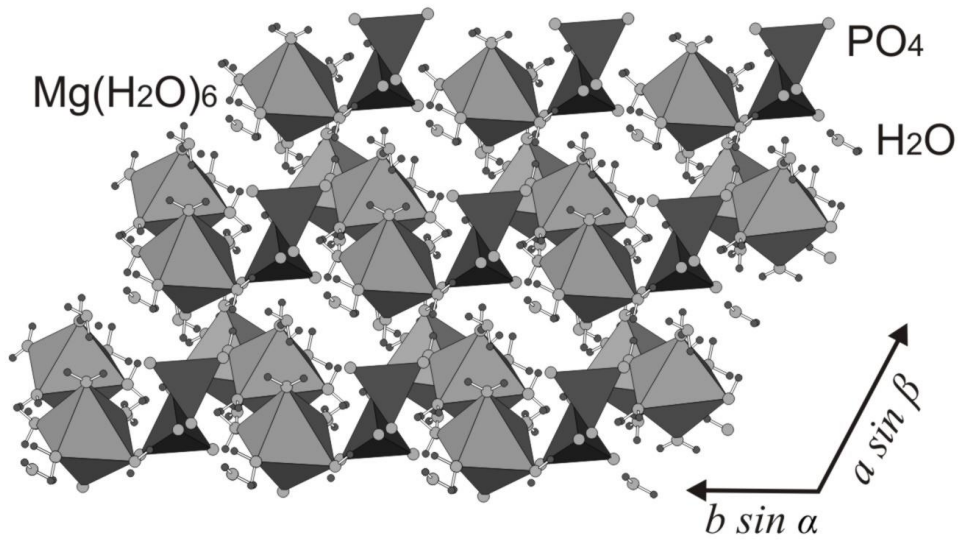


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры катиита на плоскость (001).

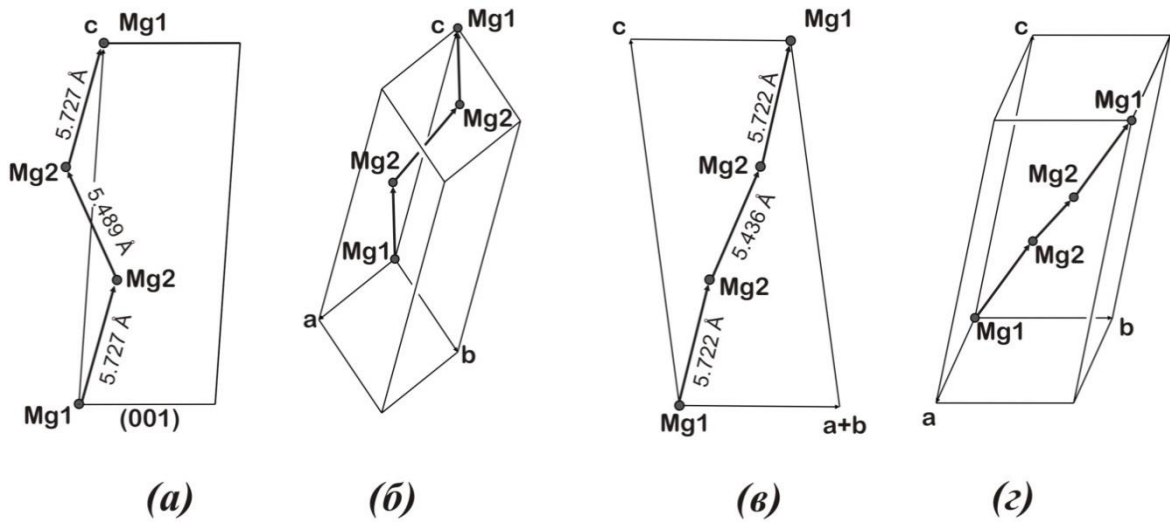


Рис. 9. Схемы, показывающие расположение атомов Mg в структурах $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{-1A1}$ (а, б) и катиита (в, г).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур минералов
(Данные получены с дифрактометра Bruker APEX Duo и Bruker Smart APEX II).

Соединение	Уайтит	Гирвасит	Бонштедтит	Каттит	Вендидаит	Стеклит
a (Å)	15.020(5)	6.4784(2)	5.137(4)	6.9025(3)	11.9246(2)	4.7281(3)
b (Å)	6.959(2)	12.2313(3)	6.644(4)	6.9186(3)	16.134(2)	4.7281(3)
c (Å)	10.137(3)	21.3494(6)	8.908(6)	16.0920(7)	7.4573(9)	7.9936(5)
α (°)	90	90	90	89.8080(1)	90	90
β (°)	111.740(4)	89.624(2)	90.554(14)	98.3530(1)	125.815(2)	90
γ (°)	90	90	90	119.423(1)	90	120
V (Å ³)	984.3(5)	1691.67(8)	304.0(4)	660.20(5)	1163.4(3)	154.76(2)
Пр. гр.	$P2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/m$	$P-1$	$C2/c$	$P312$
Всего рефл-ов	10207	9000	2305	7386	9817	467
Незав. отраж.	5702	6471	1353	6337	2831	408
Z	6	4	2	2	8	1
$2\theta_{\max}$ (°)	74.60	75.56	72.34	80.02	73.00	58.52
R_1	0.0684	0.0675	0.0406	0.0401	0.0437	0.073
wR_2	0.1813	0.0839	0.1441	0.1264	0.1111	0.196
S	1.046	1.022	1.068	0.919	1.024	1.234

3. Кристаллохимическое разнообразие и широкое развитие полиморфизма в безводных фосфатах меди и щелочных металлов, включая шесть новых соединений полученных автором, определяется гибкостью смешанных медь-фосфатных анионных радикалов и их приспособляемостью к количеству и размеру щелочных катионов.

Синтез кристаллов проводился в условиях высоких температур (650 °С). Полученные кристаллы были изучены методами рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и инфракрасной спектроскопии. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в таблице 2.

α -CsCuPO₄. Соединение α -CsCuPO₄ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Smct*. Основу структуры составляют слои [CuPO₄]⁻, параллельные плоскости (001) (рис. 10а), и образованные объединением квадратных комплексов CuO₄ через тетраэдры PO₄. Заряд анионного слоя компенсируется катионами Cs⁺.

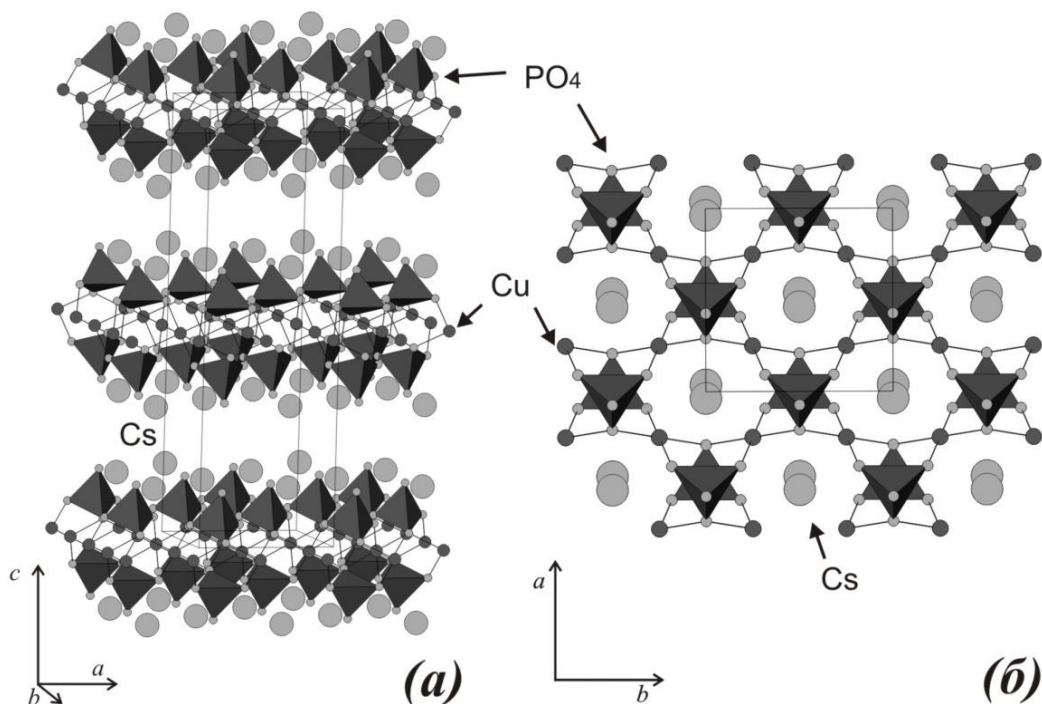


Рис. 10. Кристаллическая структура α -CsCuPO₄ в проекции на плоскость (010) (а) и (001) (б).

Квадратная координация катиона Cu²⁺ дополнена двумя длинными связями Cu–O (2.848 Å), образуя искаженный октаэдр [Cu²⁺O₆]. Подобный тип искаженной октаэдрической координации характерен для кристаллохимии кислородных соединений Cu²⁺ и связан с эффектом Яна-

Теллера вырождения энергетических состояний в электронной оболочке переходных элементов (Jahn, Teller, 1937; Burns, Hawthorne, 1995). Искаженный (4+2)-октаэдр $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_6]$ наблюдался в структурах многих минералов – в частности, в структуре брадачекита, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ (Кривовичев и др., 2001).

$\beta\text{-CsCuPO}_4$. Соединение $\beta\text{-CsCuPO}_4$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pm2_1n$. В структуре имеют место две кристаллографические позиции меди, тетраэдрически координированные атомами кислорода (рис. 11а).

Такая координация нетипична для катионов Cu^{2+} и наблюдается только в отдельных структурах неорганических соединений. Через тетраэдры PO_4 группировки CuO_4 объединяются в трехмерный каркас, в полостях которого расположены ионы цезия, которые занимают в структуре две кристаллографические позиции. На рисунке 11б показан граф каркаса, на котором черные и белые вершины символизируют тетраэдры CuO_4 и PO_4 , соответственно. Основу графа составляют изогнутые ленты из 4-хчленных циклов $-\text{Cu}-\text{P}-\text{Cu}-\text{P}-$, связанных между собой общими ребрами (рис. 10б). Помимо связи внутри ленты, каждая вершина также связывается отдельным ребром с вершиной из соседней ленты. Топология каркаса соответствует топологии цеолита **ABW**, обладающего высокой степенью гибкости, что позволяет ему вмещать крупные катионы щелочных металлов и, в частности, Cs^+ , что может представлять определенный интерес с точки зрения разработки новых кристаллических матриц для захоронения радионуклидов.

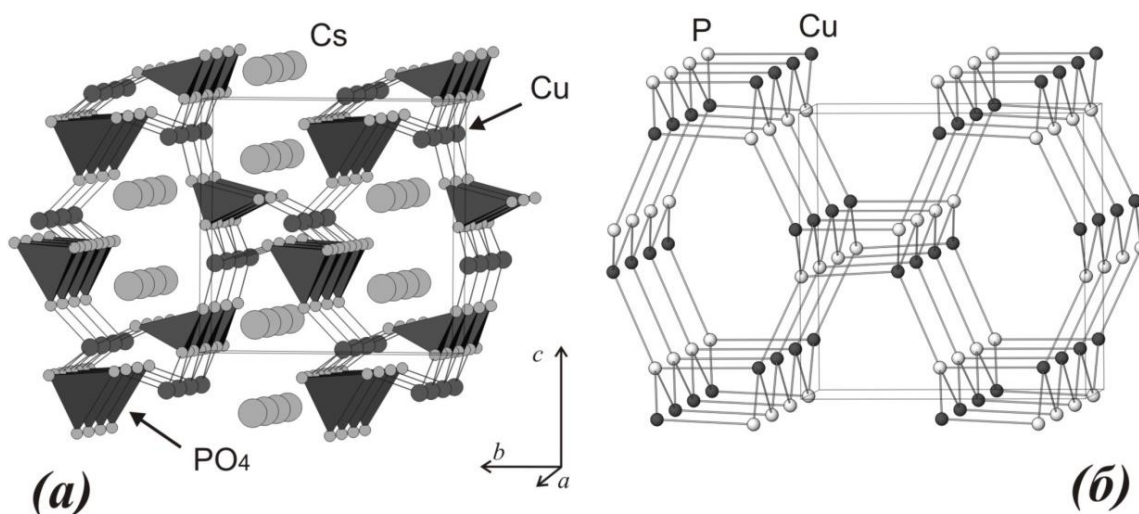


Рис. 11. Кристаллическая структура $\beta\text{-CsCuPO}_4$ в проекции на плоскость (001) (а) и графическое изображение топологии ABW (б).

CsNaCoP₂O₇. Основной структуры CsNaCoP₂O₇ является смешанный анионный каркас [Co(P₂O₇)]²⁻, в каналах которого расположены катионы Cs⁺ и Na⁺, компенсирующие отрицательный заряд каркаса. Структура содержит одну тетраэдрически координированную позицию кобальта. Тетраэдры CoO₄ и диортогруппы P₂O₇ соединяются при помощи атома кислорода, образуя трехмерный каркас (рис. 12а). Анализ топологии каркаса нового соединения показал, что такой тип топологии встречен для неорганических соединений впервые (рис. 12б). Однако, при стягивании в одну точку центров тяжести двух тетраэдров (PO₄) из группы (P₂O₇) можно обнаружить топологию **SRA** (мы благодарны проф. В.А. Блатову, который обратил на это наше внимание).

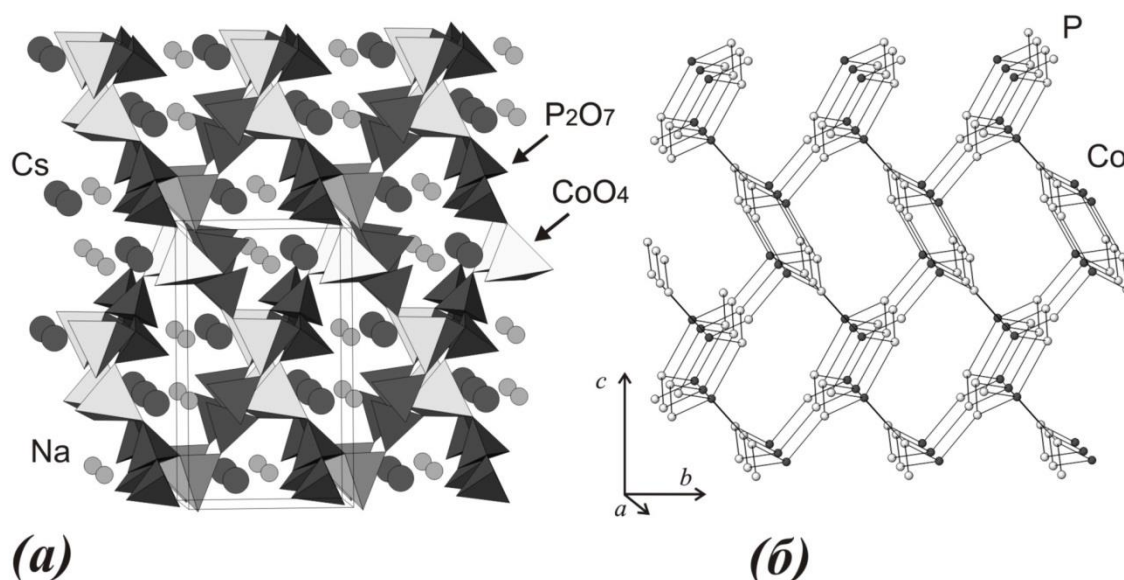


Рис. 12. Проекция кристаллической структуры CsNaCoP₂O₇ на плоскость (100) пр. гр. P₂₁/n (а) и граф структуры демонстрирующий топологию (б) (Co и P полиэдры обозначены серыми и белыми шариками, соответственно).

CsNaCuP₂O₇. Структура CsNaCu(P₂O₇) содержит две кристаллографические независимые позиции атомов меди, координированные четырьмя атомами кислорода, расположенными по вершинам искаженного квадрата (с длиной связи Cu–O = 1.959 Å). Квадратная координация меди дополнена апикальной связью длиной Cu–O (2.074 Å), образуя тетрагональную пирамиду [CuO₅]. Структура этого соединения построена из изгибающихся анионных слоёв [Cu(P₂O₇)], между которыми расположены катионы щелочных металлов (рис. 13а).

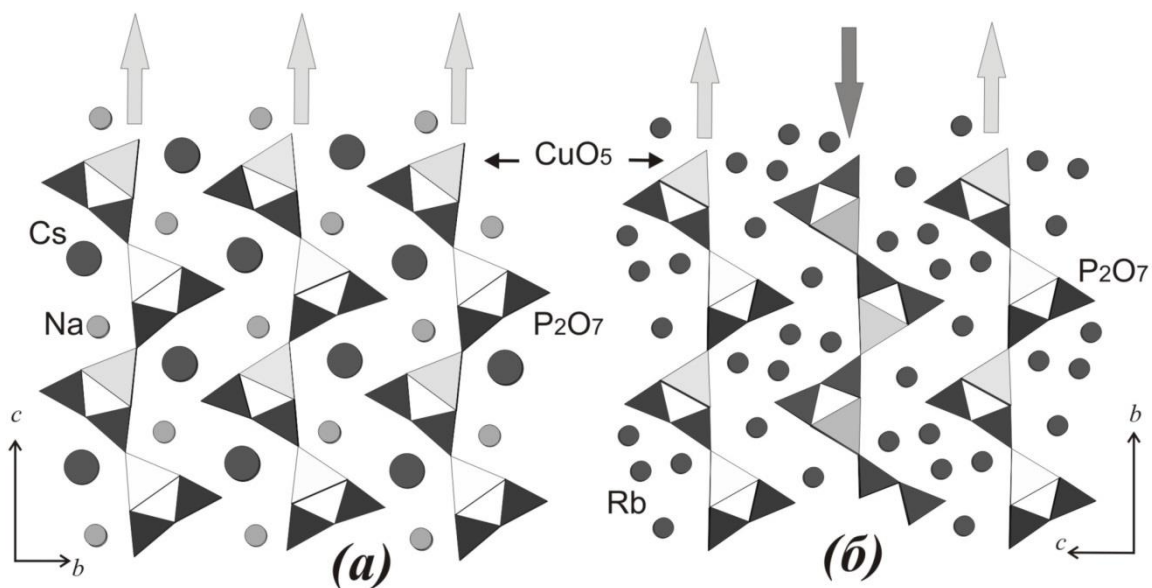


Рис. 13. Проекция кристаллических структур на плоскость (100) CsNaCuP₂O₇, пр.гр. *Pmn*2₁ (слева) и Rb₂CuP₂O₇, пр.гр. *Pmcn* (справа). Стрелками показана ориентация слоя, по преимущественным направлениям CuO₅ пирамид.

Rb₂CuP₂O₇. В структуре нового диортофосфата меди имеет место один кристаллографический независимый атом меди, образующий искаженную пирамиду [CuO₅], аналогичную обнаруженной в структуре CsNaCuP₂O₇. В структуре Rb₂CuP₂O₇ наблюдается разнонаправленность анионных слоёв, с последовательностью АВАВ (рис. 13б).

Согласно литературным данным, среди соединений с общей формулой M₂Cu(P₂O₇) (M = Li, Na, Rb, Cs) наблюдаются главным образом слоистые структуры. Это двумерные слои, подобные обнаруженным в структурах полученных нами соединений (напр., структура CsNaMnP₂O₇ (Huang et al., 1998)). Полученные результаты показывают, что медь - фосфатные структуры обладают высокой степенью гибкости, позволяя им вмещать крупные катионы щелочных металлов и, в частности, Cs⁺, что может представлять определенный интерес с точки зрения разработки новых кристаллических матриц для захоронения радионуклидов.

$\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. В кристаллической структуре $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ имеют место шесть кристаллографически независимых атома меди, которые объединяются через дифосфатные комплексы в каркасную постройку. Проекция структуры на взаимно перпендикулярные плоскости демонстрирует упаковку полиэдров меди (образующих каркас структуры) в виде изгибающихся цепочек, расположенных в шахматном порядке (рис. 14).

Катионы Rb^+ расположены в полостях каркаса и занимают три независимых позиции.

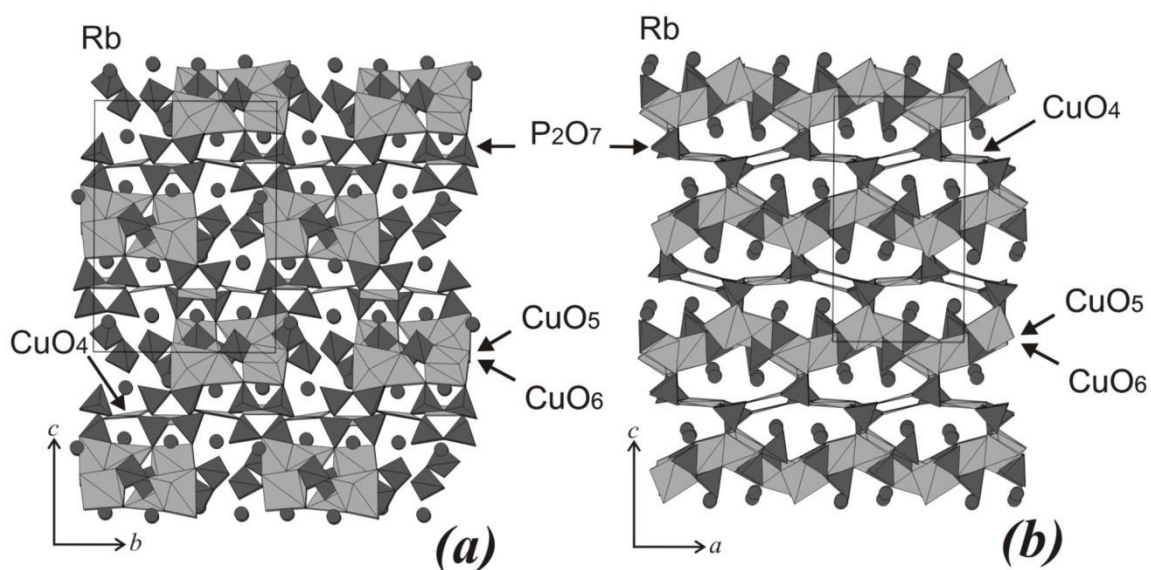


Рис. 14. Проекция кристаллической структуры $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ на плоскость (100) (а), и на плоскость (010) (б).

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур новых соединений
(Данные получены с дифрактометра STOE IPDS II).

Соединение	CsNaCo(P ₂ O ₇)	α -Rb ₂ Cu ₃ (P ₂ O ₇) ₂	CsNaCu(P ₂ O ₇)	Rb ₂ Cu(P ₂ O ₇)	α -CsCuPO ₄	β -CsCuPO ₄
<i>a</i> (Å)	7.4240(17)	9.9410(7)	5.1471(2)	5.1832(4)	7.0175(11)	5.3362 (9)
<i>b</i> (Å)	7.6484(13)	13.4754(6)	15.1260(2)	10.096(3)	6.8493(14)	8.8712 (2)
<i>c</i> (Å)	12.931(3)	18.6353(3)	9.7170(1)	15.146(2)	22.1381(15)	8.9267(18)
β (°)	90.718(18)	90	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	734.2(3)	2496.4(2)	756.51	792.58	1064.1(4)	422.58(15)
Пр. гр.	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pmn2₁</i>	<i>Pm_{cn}</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Pm2₁n</i>
Всего рефл-ов	1971	6749	1654	713	3416	3661
Незав. отраж.	1460	5459	1502	487	782	1191
<i>Z</i>	4	7	1	2	8	4
$2\theta_{\max}$ (°)	58.38	58.52	58.53	58.54	58.58	58.54
<i>R</i> ₁	0.039	0.075	0.066	0.063	0.116	0.096
<i>wR</i> ₂	0.0603	0.0981	0.0726	0.1492	0.2416	0.1485
<i>S</i>	0.903	1.103	1.098	1.121	1.094	1.098

Высокий *R*-фактор для большинства изученных структур определяется плохим качеством кристаллов в воздушной среде (α -CsCuPO₄), а также (в некоторых случаях) микродвойникованием.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В результате экспериментальных исследований в рамках данной работы получены следующие основные результаты.

1. Определены новые структурные типы минералов и неорганических соединений. Структуры соединений двух модификаций CsCuPO_4 , $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ имеют слоистый характер, тогда как структура $\text{CsNaCo}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ содержит трехмерный условный каркас, состоящий из группировок P_2O_7 и координационных полиэдров атомов кобальта. Нецентросимметричная каркасная структура определена нами для соединения $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. В соответствии с химическим составом, данными монокристаллической рентгенографии и результатами расшифровки кристаллических структур, наши соединения не имеют аналогов среди известных природных и синтетических соединений. Кристаллохимическое разнообразие и широкое развитие полиморфизма в безводных фосфатах, включая шесть новых соединений полученных автором, определяются гибкостью смешанных медь-фосфатных анионных радикалов и их приспособляемостью к количеству и размеру щелочных катионов.

2. Проведенные исследование структур шести минералов, выполненных с участием автора, явились основой для утверждения трёх из них в качестве новых минеральных видов, среди которых фосфат уайтит– CaMnMn и сульфаты стеклит и вендидаит.

3. Уточнены структуры новых и известных минералов (бонштедтит $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$, гирвасит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$, уайтит– CaMnMn $\text{CaMnMn}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$, каттиит $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{-1A2}$ и стеклит $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$). Определены позиции атомов водорода в структурах минералов (гирвасит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$, каттиит $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{-1A2}$ и вендидаит $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи

1. Yakovenchuk V. N., Keck E., Krivovichev S. V., Pakhomovsky Y. A., Selivanova E. A., Mikhailova J. A., Chernyatjeva A. P., Ivanyuk G. Yu. Whiteite-(CaMnMn), Whiteite-(CaMnMn), a new mineral from the Hagendorf-Süd granitic pegmatite, Germany // *Mineral. Mag.*, **2012**. Vol. 76. P. 2761 – 2770.
2. Мурашко М. Н., Пеков И. В., Кривовичев С. В., Чернятьева А. П., Япаскерт В.О., Задов А. Е., Зеленский М. Е. Стеклит $KAl(SO_4)_2$: находка на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия), установление статуса минерального вида и кристаллическая структура // *Записки РМО*. **2012**. Т. 141. Вып. 4. С. 36 – 44.
3. Кривовичев С. В., Чернятьева А. П., Бритвин С. Н., Яковенчук В. Н., Кривовичев В. Г. Уточнение кристаллической структуры бонштедтита $Na_3Fe(PO_4)(CO_3)$ // *Записки РМО*. **2013**. Т. 142. Вып. 1. С. 46 – 54.
4. Чернятьева А. П., Кривовичев С. В., Бритвин С. Н. Кристаллическая структура каттиита $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}$ // *Записки РМО*. **2013**. Т. 142. Вып. 2. С. 120 – 128.
5. Chukanov N. V., Krivovichev S. V., Chernyatjeva A. P., Möhn G., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Van K. V., Lorenz J. A. Vendidaite, $Al_2(SO_4)(OH)_3Cl \cdot 6H_2O$, a new mineral from La Vendida copper mine, Antofagasta region, Chile // *Can. Mineral*. **2013**. Vol. 51. P. 559 – 568.
6. Карпов Г.А., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Чернятьева А.П., Аникин Л.П., Москалева С.В., Филатов С.К. Оксисульфаты меди, натрия и калия на лавовых потоках Трещинного Толбачинского извержения 2012-2013 г. // *Вулканол. сейсмол.* **2013**. № 6. С. 22 – 30.

Тезисы

1. Чернятьева А. П., Кривовичев С.В., Спиридонова Д. В. Синтез и кристаллохимическое исследование нового фосфата меди α - $CsCuPO_4$. ММ СПб, **2008**, с. 149 – 151.
2. Chernyatjeva A. P., Krivovichev S. V., Spiridonova D. V. $Rb_2Cu(P_2O_7)$ and $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ - new alkali metal copper diphosphates: synthesis and crystal structure determination. Dresden Inorganic materials, **2008**, P3 – 143.
3. Чернятьева А. П., Кривовичев С. В. Кристаллическая структура фосфата меди $CsCuPO_4$ двух полиморфных модификации. СПбГУ СНО, **2009**, с. 81 – 84.
4. Чернятьева А. П., Кривовичев С. В., Спиридонова Д. В. Синтез и кристаллохимия новых фосфатов меди и цезия. XX молодежная научная конференция, им. Академика Кратца, **2009**, с. 36 – 38.
5. Чернятьева А. П., Кривовичев С. В. Кристаллохимия и синтез новых фосфатов меди и цезия. Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии, **2009**. с. 74.

6. Чернятьева А. П., Кривовичев С. В., Спиридонова Д. В. $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ – новые диортофосфаты щелочных металлов и меди: синтез и кристаллохимическое представление, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», МГУ **2010**, с 123 – 126.
7. Chernyatieva A. P., Krivovichev S. V, Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Ya. A. Crystal Chemistry of a New CaMnMn-Dominant Member of the Whiteite Group. Acta Mineralogica-Petrographica, **2010**, V.6, p.716.
8. Чернятьева А. П., Спиридонова Д. В., Кривовичев С. В. Кристаллические структуры новых соединений состава $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. X конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека", **2010**. с. 13.
9. Чернятьева А. П., Кривовичев С. В., Сийдра О. И., Мурашко М. Н., Пеков И. В. Crystal structure of natural 'steklite' $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, Structure-Property Relationship, poster n. 2.6; Кристаллическая структура природного 'стеклита' $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. СПбГУ, **2011**, XRD17, с.79.
10. Chernyatieva A. P., Krivovichev S. V., Spiridonova D. V. The crystal structures of two new synthetic compounds $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ and $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$, IUCr, **2011**, p.124.
11. Чернятьева А. П., Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В. Новые соединения фосфатов щелочных металлов: синтез и кристаллохимии. ИХТРЭМС, **2012**, с.17.
12. Chernyatieva A.P., Spiridonova D. V., Krivovichev S. V. The crystal structures of two new synthetic compounds $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ and $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$, Acta Mineralogica-Petrographica, **2012**, Vol.7, p.25.
13. Чернятьева А. П., Спиридонова Д. В., Кривовичев С. В. Кристаллохимия нового медного диортофосфата рубидия $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, «Кристаллическое твердое и не кристаллическое состояние минерального вещества», **2012**, с 36 – 39.
14. Chernyatieva A. P., Krivovichev S. V., Spiridonova D. V. New alkali metal copper diphosphates: synthesis and structure determination $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ and $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, EMC, **2012**, p.173.
15. Чернятьева А. П., Бритвин С. Н., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В. Кристаллохимия ряда природных фосфатов со смешанными анионными радикалам, ВСЕГЕИ, **2013**, с. 68 – 69.
16. Чернятьева А. П., Бритвин С. Н., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В. Кристаллохимия ряда природных фосфатов со смешанными анионными радикалам, II Международной конференции по глинистым минералам и слоистым материалам, 2nd International conference “Clays, Clay Minerals and Layered Materials” CMLM, СПб., **2013**, с. 33.
17. Чернятьева А. П., Бритвин С. Н., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В. Кристаллохимия ряда природных фосфатов со смешанными анионными радикалам, III Международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия" (Новосибирск, **2013**), с. 38 – 39.