

Правительство Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель

доктор геолого-минералогических наук,
профессор С.В. Кривовичев

Санкт-Петербург

2014

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

Введение.....	4
Глава 1 Кристаллохимия ряда природных фосфатов со смешанными анионными радикалами.....	10
1.1. Фосфор в природе.....	15
1.2. Принципы кристаллохимической классификации фосфатов.....	22
1.3. Кристаллическая структура уайтит - $\text{CaMnMnCaMnMn}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ – нового минерала из щелочного пегматита (Хагендорф, Бавария).....	26
1.4. Кристаллическая структура гирвасита $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$ – сложного водного фосфат-карбоната с электронейтральными гетерополиэдрическими слоями.....	37
1.5. Уточнение кристаллической структуры бонштедтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$	54
1.6. Уточнение кристаллической структуры каттиита $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$	66
Глава 2 Кристаллохимия ряда природных сульфатов со смешанными анионными радикалами.....	78
2.1. Сера в природе.....	78
2.2. Кристаллическая структура вендидаита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$ – нового минерала из гипергенной зоны окисления (Ла Вендида, Чили).....	81
2.3. Кристаллическая структура стеклита $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – нового минерала из вулканических эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка).....	89
Глава 3 Синтез и кристаллохимия ряда фосфатов со смешанными анионными радикалами (новые соединения).....	98
3.1. Эксперименты в системах $\text{A}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5$ (A = щелочной металл).....	98

3.2. Синтез и кристаллическая структура двух полиморфных модификаций CsCuPO ₄	107
3.3. Синтез и кристаллическая структура CsNaCu(P ₂ O ₇) и Rb ₂ Cu(P ₂ O ₇)	121
3.4. Синтез и кристаллическая структура CsNaCo(P ₂ O ₇)	131
3.5. Синтез и кристаллическая структура α-Rb ₂ Cu ₃ (P ₂ O ₇) ₂	138
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	152

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, Пуцаровский, 1993; Якубович, 1996, Белоконева, 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: каттиит, 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, 1997).

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 каттиита, 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.

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью и использованием современного аналитического оборудования и физических методов исследования.

Основные положения, выносимые на защиту:

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, определяются 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. Список литературы включает 179 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

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 – за помощь на различных 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.Б. Морозовой, А.Г. Булаху, благодарен родным и близким за понимание и поддержку.

ГЛАВА 1. Кристаллохимия ряда природных фосфатов со смешанными анионными радикалами

История концепции смешанных анионных радикалов.

Авторы обобщенной теории смешанных анионных радикалов (Сандомирский и др. 1984) считают следующие четыре условия (принципа) необходимыми и достаточными для выделения смешанного анионного радикала:

1. для того чтобы катион мог участвовать в формировании анионного радикала, в кристаллической структуре должны присутствовать катионы с более основными свойствами;
2. выделение смешанного радикала оправданно его анионной кристаллохимической функцией с определенным набором признаков, связанных с природой химической связи, и могут быть только конденсированными;
3. понятие смешанного радикала охватывает как постройки из одного типа полиэдров (алюмосиликаты), так и из двух и более типов;
4. смешанные радикалы могут быть только конденсированными.

Последний принцип позволяет отличать смешанные радикалы от структур смешанных солей (клатратов) и от твердых растворов замещения. В качестве основных признаков (принцип 2) следует использовать особенности строения конденсированных радикалов: геометрическую устойчивость деталей при достаточной гибкости радикала как целого и мостиковое сочленение деталей, обусловленное валентной насыщенностью мостиковых лигандов не менее чем на три четверти (для O^{2-} это соответствует 1.5 в.е).

При этом внутри многоядерной детали могут быть реализованы и другие виды сочленения, например, реберное. Этим признакам полностью соответствуют титаносиликатные минералы подробно изученные в работе Д.В. Спиридоновой (2010) и Е.А. Селивановой (2012).

Представление о смешанных радикалах возникло в процессе первых попыток систематизировать структуры силикатов (Bragg, 1930; Machatschki,

1928; *Schiebold*, 1932). В основу этих классификаций, завоевавших всеобщее признание, положен способ сочленения кремнекислородных тетраэдров (SiO_4), т.е. степень полимеризации силикатных радикалов. Принцип оказался настолько удачным, что в дальнейшем был использован при систематике и несиликатных полимеризованных (конденсированных) радикалов: фосфатных, боратных и др. (*Сандомирский и др.* 1984).

С дальнейшим развитием кристаллохимии силикатов стало необходимым учитывать кислотную функцию амфотерных катионов с нететраэдрической координацией, в частности, окруженных по октаэдру.

Представление о смешанных радикалах из тетраэдров разного сорта и из тетраэдров и других полиэдров, главным образом октаэдров, выполняющих анионную функцию в рамках смешанных радикалов, использованы в кристаллохимической классификации минеральных видов (*Поваренных*, 1966, 1977). Классифицируя минералы класса фосфатов, А.С. Поваренных отмечает широкое участие в них бериллатных и цинкатных тетраэдров и других полиэдров, способных выполнять анионную функцию путем образования совместно с фосфатными тетраэдрами прочных объединений, т.е. смешанных радикалов, но считает в рамках общей систематики нерациональным выделение отдельных групп алюмофосфатов, бериллофосфатов, цинкофосфатов и т.п., как это делается им в классе силикатов, ввиду малого числа минеральных видов в каждой из этих групп.

Представление о смешанных радикалах получило дальнейшее развитие в рамках концепции «смешанных каркасов», изложенной в работах А.А. Воронкова и В.В. Илюхина, выполненных с соавторами (*Воронков и др.*, 1973, 1974, 1975) и посвящённых, главным образом, кристаллохимии трехмерных и слоистых радикалов и нейтральных построек из тетраэдров и октаэдров. Первоначально в основе концепции смешанных каркасов лежал тезис о том, что об анионной функции конкретных элементов менделеевской системы (имеются в виду в основном амфотерные элементы) можно судить по их способности принимать участие в образовании каркасов совместно с

классическим кислотным комплексообразователем (прежде всего с кремнием) в трехмерных каркасах из комплексных анионов (анионных полиэдров) с каналами и пустотами и достаточно распространенной особенностью: у комплексных анионов нет свободных вершин, не разделенных с партнерами по каркасу.

Исходя из этого тезиса, выводятся два основных условия формирования смешанных каркасов:

1) заселяющие смешанный каркас катионы функционально равноправны с химической точки зрения,

2) вершины всех координационных полиэдра разделены между партнерами по смешанному каркасу таким образом, что каждый анион-лиганд принадлежит двум, только двум, катионам каркаса.

Эти условия ставят во главу угла два фактора среди многих других, влияющих на характер возникающих химических построек: химический, определяющий силу взаимодействия атомов «смешанного каркаса», и стерический, устанавливающий число таких взаимодействий (число партнеров, окружающих выбранный центральный катион). Если на первый план выходит химический фактор, т.е. смешанный каркас состоит из полиэдров одного типа, но с разным химическим заполнением, то А.А. Воронков и В.В. Илюхин предлагают сохранить за кристаллохимической постройкой термин «гетерогенный каркас», но если же – стерический, т.е. определяющим будет число связей, и как следствие, каркас может быть образован координационными полиэдрами разного типа (в некоторых случаях даже с одинаковым химическим заполнением), то такие постройки предлагается называть «смешанными каркасами». Таким образом, для последних наиболее существенным признаком признаётся сочетание разных типов координационных полиэдров: октаэдров и тетраэдров, пирамид и тетраэдров и т.д. При этом оба (или более) типа полиэдров могут контактировать как с себе подобными, так и с многогранниками другого типа. Данное выше определение, подробно описанное в работе

«Кристаллохимия смешанных анионных радикалов» (Сандомирский и др. 1984), позволило сделать ряд выводов, отражающих общие стерические закономерности формирования структур со смешанными каркасами:

1) смешанные каркасы возникают не при любых, но при определенных сочетаниях химических индивидуальных анионообразующих атомов;

2) смешанные каркасы могут существовать лишь для конкретных типов полиэдров;

3) устойчивость кристаллических построек определяется возможностью вхождения в пустоты каркасов дополнительных катионов (как правило, щелочных или щелочноземельных) для компенсации общего заряда комплексного радикала.

Используя эти закономерности, можно решать обратную задачу: задать заряд каркаса и сорт полиэдров, и определить, при какой стехиометрии составляющих полиэдров будет устойчива данная кристаллическая структура. При этом необходимо учитывать возможный размер пустот для вхождения катионов компенсаторов.

Несмотря на определенные расхождения, общие концепции формирования смешанных анионных радикалов основываются на прямом или косвенном признании за постройками из кислотных и амфотерных комплексов анионной функции в кристаллах (в случае совместных построек из разных кислотных комплексов анионная функция очевидна) и на выделении этих построек из их кристаллохимической аналогии с различными классическими кислотными радикалами, главным образом силикатными. Созданная обобщенная кристаллохимическая теория смешанных радикалов наиболее адекватно отвечает основной задаче кристаллохимии - нахождение закономерных связей между химической конституцией кристалла и его структурой и свойствами. Для решения этой задачи в случае кристаллов неорганических оксосолей наиболее плодотворен подход, заключающийся в выделении в структурах двух основных «половин» - комплексной анионной и комплексной катионной - и кристаллохимическом

анализе их взаимодействия.

Классическим примером такого подхода является объяснение структурных особенностей силикатов на основе «крупности» катионных полиэдров, известное как «Первая и Вторая глава кристаллохимии силикатов» (Белов, 1961, 1976). Именно успех такого подхода и обуславливает стремление выделить в сложных структурах анионную часть со смешанной кристаллохимической природой.

1.1. Фосфор в природе

Основные представления о кристаллохимии фосфатов

(обзор литературы)

Разнообразные минералы класса фосфатов (по химическому составу соли фосфорной кислоты) вместе с арсенатами и ванадатами по массе составляют 0,7% земной коры (более 550 минералов). Многие минералы являются весьма редкими, трудно диагностируются. В большинстве своем они инертные, формируются в поверхностной зоне при участии органического вещества, хотя могут быть и глубинными.

Фосфор в породах, которые составляют большую часть земной коры, составляет только около 0,1%, и поэтому геохимически он относится к категории элементов - примеси. Тем не менее, фосфор - породообразующий элемент, потому что он входит в состав большинства пород, достаточно распространен и обычно присутствует в полных химических анализах. Кроме того некоторые породы состоят преимущественно из фосфорсодержащих минералов (*Маккелви, 1977*).

Фосфор образует около 550 минералов, но большая его часть в земной коре присутствует в минералах группы апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$. В изверженных и метаморфических породах наиболее распространен минерал фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; в фосфоритах осадочного происхождения типичный минерал фосфора представлен карбонат-фторапатитом (*Маккелви, 1977*). Фосфор содержится в животных тканях, входит в состав белков и других важнейших органических соединений, является элементом жизни (*Хаускрофт, 2002*).

Минеральный класс фосфатов, арсенатов, ванадатов разнообразен видовым составом. Исключительный интерес представляют явления гетеровалентного изоморфизма, нередко устанавливаемые в данном классе соединений, в частности среди фосфатов. Особенно показательные примеры находим по изоморфному замещению анионных радикалов. Так,

трехвалентный анион $[\text{PO}_4]^{3-}$ может быть замещен одинаково построенными и равновеликими анионами: двухвалентным $[\text{SO}_4]^{2-}$ и четырехвалентным $[\text{SiO}_4]^{4-}$. При этом могут иметь место разные случаи:

1. Изоморфное замещение в анионной части соединения происходит при сохранении состава и заряда в катионной части. В этом случае величина общего заряда анионов не должна меняться. Это достигается тем, что при замене трехвалентного аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$ четырехвалентным анионом $[\text{SiO}_4]^{4-}$ одновременно в состав минерала входит двухвалентный анион $[\text{SO}_4]^{2-}$. Только при этом условии общий заряд аниона может быть сохранен. В этих случаях кристаллическая структура и физические свойства минеральных видов, естественно, сохраняются. К этому можно добавить, что и среди катионов возможна одновременная замена ионов Ca^{2+} равновеликими ионами Na, Y и Th (при сохранении заряда в анионной части).
2. Изоморфное замещение в анионной части соединения может сопровождаться одновременной заменой ионов в катионной части катионами иной валентности. Так, в монаците, имеющем состав CePO_4 , уже давно было замечено, что иногда в существенных количествах присутствует SiO_2 , то есть анион $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и одновременно с этим к Ce^{3+} изоморфно примешивается в соответственном количестве катион Th^{4+} , иногда U^{4+} и Zr^{4+} . В некоторых монацитах изоморфная примесь Ca^{2+} сопровождается вхождением в состав анионной части двухвалентного аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$. Таким образом, общая химическая формула этих разновидностей монацита должна быть написана в следующем виде: $(\text{Ce}, \text{Th}, \text{Ca})[\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4]$.

Для структур фосфатов характерны PO_4 – тетраэдры и в кристаллохимическом отношении фосфор проявляет определенную близость с Si. В подтверждение сказанному можно привести:

1) структуру берлинита AlPO_4 , которая производна от структуры кварца, что связано с замещением $2 \text{Si} \rightarrow \text{Al P}$;

2) постепенное замещение SiO_4 -тетраэдров на PO_4 -тетраэдры, наблюдаемое в минералах ряда бритолита — от $\text{Ca}_2\text{Ce}_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$, через $(\text{Na}, \text{Ln}, \text{Th}, \text{Ca})_5(\text{OH}, \text{F})[\text{SiO}_4, \text{PO}_4]_3$, до $\text{Ca}_5(\text{OH}, \text{F})[\text{PO}_4]_3$ – апатита;

3) изотипность структур некоторых фосфатов и силикатов, например: ксенотима $\text{Y}[\text{PO}_4]$ и циркона $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, минералов группы трифилина $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})[\text{PO}_4]$ и оливинов $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$.

Надо указать, что при гетеровалентном изоморфизме не обязательно строгое совпадение количественных соотношений ионов в катионной и анионной частях разных соединений. Важно, чтобы: суммарные положительные и отрицательные заряды были равны; размеры заменяющих ионов были одинаковыми или близкими; общее число катионов и анионов сохранялось при замещении (за исключением, быть может, тех случаев, когда в число катионов входит протон H^+).

К классу фосфатов, арсенатов, сульфатов относится сравнительно большое число разнообразных по составу минеральных видов. Общее весовое количество их в земной коре, однако, относительно невелико. Анионы $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$ и $[\text{SO}_4]^{4-}$ обладают сравнительно крупными размерами, поэтому наиболее устойчивые безводные соединения можно ожидать в сочетании с трехвалентными крупными катионами - например, висмутом и редкоземельными металлами. Соединения с малыми катионами, как общее правило для всех типичных кислородных солей, гораздо шире представлены водными нормальными солями (с гидратированными катионами) (Бетехтин, 1951). Что касается фосфатов и арсенатов переходных металлов (Mg , Fe , Ni , Co , Cu , Zn), то для них весьма характерны водные нормальные соли с восемью, четырьмя и тремя молекулами H_2O .

По данным (Фишер, 1977), наибольшее число минеральных видов фосфатов встречается в пегматитах. Известно, что фосфаты в изобилии

встречаются во многих типах гранитных пегматитов. Общее количество фосфатов, обнаруженных в пегматитах различных месторождений, превышает 80; при этом иногда в пределах одного и того же месторождения можно встретить до 30 - 40 разных минералов. Множество появившихся в последние годы работ, посвященных открытию новых фосфатов из пегматитов, позволяет констатировать, что в действительности их значительно больше. Большинство фосфатов, встречающихся в пегматитах, может быть сравнительно легко разделено на две группы: первичные фосфаты, кристаллизующиеся непосредственно из пегматитовых расплавов или растворов, и вторичные, образующиеся при изменении первичных фосфатов в случае воздействия на них гидротермальных растворов или же в условиях гипергенеза (*Гинзбург, 1952*). Количество первичных фосфатов сравнительно невелико, при этом выделяются они в весьма широком температурном интервале. Основная их масса встречается в жилах блоковой текстуры совместно с крупными блоками микроклина и пачками мусковита, иногда же первичные фосфаты находятся непосредственно в кварце центральных частей жил. Значительное количество этих фосфатов выделяется также несколько позже. Первичные фосфаты кристаллизуются непосредственно из остаточных расплавов или растворов на разных стадиях пегматитового процесса. Их главные характерные особенности:

1. Все первичные фосфаты представляют собой соли ортофосфорной кислоты.
2. Они содержат Fe и Mn всегда в низшей степени окисления.
3. Первичные фосфаты чаще всего не содержат воды или же содержат ион гидроксила, изоморфно замещаемый фтором.
4. За небольшим исключением первичные фосфаты имеют сложный состав и представлены либо двойными солями (трифилин, амблигонит, лазулит), либо же фосфатами, содержащими фтор или гидроксил (апатит, триплит).

5. Фосфаты Fe, Mn и Li широко распространены, как и фосфаты Al и Li (амблигонит), фосфаты же Fe, Mn и Al (чильдренит, эсфорит), Fe, Mn и Ca (графтонит, уайтит), Ca и Al (лакруаит, рошерит и др.) встречаются реже, а фосфаты Li и Ca вообще отсутствуют.
6. Все первичные фосфаты отличаются некоторыми общими оптическим и физическими свойствами, в частности повышенным удельным весом, варьирующим от 3,0 - 3,1 до 3,7 (чаще всего 3,1 - 3,5) и близкими показателями преломления, меняющимися от 1,60 до 1,70. Как правило, все первичные фосфаты, несмотря на их разнообразную интенсивную окраску, под микроскопом бесцветны или в отдельных случаях слабо плеохроируют от бесцветного к желтому или розовому (литофилит, эсфорит, триплит); исключение составляет лазулит, плеохроирующий в голубых тонах.
7. Первичные фосфаты часто отличаются широким диапазоном выделения и встречаются на многих стадиях пегматитового процесса.

При указанном составе, согласно правилу фаз, в пегматитах могут существовать не более четырех первичных фосфатов. Имеющиеся данные действительно подтверждает это, и в пегматитах обычно наблюдается одна из следующих ассоциаций [Гинзбург, 1977]:

- I. Апатит, графтонит, трифилин - многие мусковитовые пегматиты (штат Нью-Гемпшир в США, Графтон) и др.
- II. Апатит, трифилин, цвизелит - пегматиты Туркестанского хребта, Баварии (Гагендорф, Хюнеркобель и др.), Богемии, Моравии и др.
- III. Трифилин, магниофилит, магниотриплит - пегматиты Туркестанского хребта.
- IV. Апатит, триплит, амблигонит - пегматиты штата Колорадо, в США, района Кимито во Франции.

Образование в пегматитах большого количества фосфатов, которое на отдельных месторождениях намного превосходит количество встречающихся

силикатов и находится в резком противоречии с правилом фаз. Причины образования в пегматитах большого количества фосфатов происходит в ряде случаев (Гинзбург, 1977):

1. Большинство солей фосфорной кислоты нерастворимо (за исключением фосфатов щелочных металлов), при этом фосфорная кислота легко образует сложные двойные соли. Поэтому возможное сочетание разных солей, которое может образоваться при наличии в растворах катионов Na, Li, Fe, Mn, Ca, Mg, Al, весьма велико.

2. Во многих фосфатах встречаются изоморфные замещения ряда элементов, как в катионной, так и в анионной частях структуры. В зависимости от того, какой из изоморфно замещающих друг друга элементов преобладает, меняются, по крайней мере, некоторые физические и оптические свойства минералов. Очень часто выделяют минералы по преобладанию одного из этих элементов (минералы группы уайтита).

3. Многие вторичные фосфаты меняют свои свойства в зависимости от присоединения разного количества воды. Соответственно с этим можно указать несколько групп минералов, отличающихся друг от друга главным образом по содержанию воды.

4. Многообразие вторичных фосфатов Fe и Mn обусловлено в значительной мере процессами окисления Fe и Mn. Как известно, окисление соединений Fe^{2+} и Mn^{2+} протекает стадийно, при этом сперва окисляется все железо до Fe^{3+} , а затем начинается окисление Mn^{2+} до Mn^{3+} . Многообразие существующих фосфатов связано в значительной степени с развитием в поверхностных участках пегматитовых жил коры окисления. Группа вторичных фосфатов включает большое количество минералов, образующихся в основном при гидратации и окислении первичных. В их возникновении большую роль играют сульфиды, постоянно встречающиеся в виде включений среди первичных фосфатов. При окислении сульфидов образуется серная кислота, легко растворяющая первичные фосфаты и способствующая образованию вторичных. Вследствие этого в некоторых

месторождениях на поверхности жил возникает своеобразная зона окисления, в пределах которой наблюдается известная вертикальная зональность и распределение различных фосфатов, преимущественно железистых и марганцевых.

При исследовании фосфатов из пегматитов месторождения Хагендорф (Бовария), нами был обнаружен новый минерал группы джансит – уайтита. Минералы этой группы имеют общую формулу $XM_1M_2M_3_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$. Различие заселенности позиции M_3 в структурах этих минералов определяет принадлежность к подгруппе джансита в случае $M_3 = Fe^{+3}$, или к подгруппе уайтита, когда $M_3 = Al^{3+}$ (подробно о новом минерале см. в разделе 1.4).

Вторичные фосфаты редко образуют крупные мономинеральные скопления и чаще всего встречаются в мелкозернистых агрегатах. При этом различные фосфаты находятся в таком тесном срастании и взаимном прорастании друг с другом, что выделить их в чистом виде для исследования в большинстве случаев не представляется возможным (Гинзбург, 1977).

1.2. Принципы кристаллохимической классификации фосфатов

Кристаллохимия природных фосфатов с октаэдрически координированными катионами

На раннем этапе кристаллохимического изучения фосфатов существенный вклад был внесен теми же учеными, которые явились пионерами в области исследования структуры силикатов (Дж. Вест, С. Нарай – Сабо, Л. Полинг). При этом кристаллохимические исследования двух самых многочисленных классов неорганических природных соединений возводя фундамент всей неорганической кристаллохимии, в значительной мере оказались взаимосвязанными (Смолеговский, 1986).

Внутри классов даются подразделения на ряды и группы водных и безводных соединений, соединений с добавочными анионами, выделяют группы минералов с общим типом структуры.

В основе структурного строения всех фосфатов лежит тесная связь фосфора и кислорода; эта связь исходит из кристаллохимического принципа. Каждый атом фосфора окружён тетраэдрически расположенными вокруг него атомами кислорода. Таким образом, в основе всех фосфатов находятся кислородные тетраэдры или группы $[\text{PO}_4]$, которые различно сочетаются друг с другом.

Существенный вклад в развитие представлений о тетраэдрической конфигурации группы $[\text{PO}_4]$ в структуре всего семейства ортофосфатов щелочных металлов внесла работа Д. Корбриджа и Е. Лоуве, опубликованная в 1954 году [Corbridge *e. a.*, 1954].

В зависимости от того, как сочетаются между собой $[\text{PO}_4]$ тетраэдры, определяют кристаллохимию, мотивы и типы структур минералов. Различают следующие структурные типы фосфатов (аналогичным образом различают минералы группы силикатов, ванадатов, арсенатов): **островные, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные.**

В реальных структурах тетраэдры PO_4 полимеризуются, что свидетельствует о направленном распределении в них заряда (Филатов,

1991). В диортогруппах $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ мостиковый атом кислорода может образовывать с каждым из двух атомов фосфора связи с усилием 1 эВ, краевые атомы О – связи с усилием 4/3 эВ. В частности, в двух независимых диортогруппах $\text{CsNaCuP}_2\text{O}_7$ связи для мостиковых атомов (1.614 - 1.647 Å) значительно длиннее, чем для краевых (1.498 - 1.504 Å). Для фосфатов и арсенатов допустимы полианионы, удовлетворяющие отношению О/Р от 4 до 2,5 включительно. Им соответствуют изолированные группы тетраэдров, кольца, цепи, ленты из восьмерных и двадцатимерных (8- и 20-х) колец, слои из комбинации 8-, 12- и 20-х колец и своеобразные каркасы (Пуцаровский, 1986).

Из фосфатных расплавов впервые получены несколько новых фосфатных соединений и подобраны условия для получения монокристаллов. Проведен полный рентгеноструктурный анализ новых фосфатов и изучено их кристаллическое строение. Полученные в работе синтетические соединения относятся к классу безводных фосфатов. В основе кристаллической решетки всех фосфатов лежит ионная группировка $[\text{PO}_4]^{3-}$, образующая тетраэдры, различное сочетание которых определяет структуру фосфатов. Среди встречающихся минералов этого класса преимущественно группировка $[\text{PO}_4]^{3-}$ является связующей в структурном строении. Известные исключения - минералы канафит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и вулдриджеит $\text{Na}_2\text{CaCu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, содержащие диортогруппы $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$. Помимо этого индийским кристаллографом К. Байраппой (Byrappa *e.a.*, 1982) экспериментально установлено, что *увеличение щелочности и повышение парциального давления H_2O* в минералообразующих системах способствуют кристаллизации ортофосфатов. Именно с этими условиями, характерными для постмагматических процессов пегматитообразования, связана кристаллизация основной части фосфатов (более 550 минералов) (Пуцаровский, 1998).

Наиболее интересным для нас является изучение свойств и структур соединений фосфора со степенью окисления +5.

Фосфор в степени окисления +5, соединяясь с атомами кислорода, формирует правильный тетраэдр, образуя устойчивый фосфат-ион $[\text{PO}_4]^{3-}$, подобный $[\text{AsO}_4]^{3-}$. При равновесных окислительных условиях растворенный арсенат и фосфат будут присутствовать как водные комплексы одинакового заряда и близкой химической структуры в диапазоне рН природных вод, только с небольшим смещением в видообразовании как функции рН. Это подобие указывает важность конкурентоспособного химического поведения между арсенатом и фосфатом в естественных системах, если восстановление арсената не предусматривается [Кулаев и др., 2005].

Среди десятка новых фосфатных находок лидируют минералы меди [Хаускрофт, 2002]. Изучая кристаллохимию синтетических соединений аналогов минералов, содержащих элементы побочной подгруппы первой группы в качестве минералообразующего компонента, а также крупные катионы щелочных металлов, можно предсказывать возможные характеры структуры новых соединений.

Результаты исследования синтетических соединений фосфатов с катионами щелочных металлов и методика синтеза изложены в третьей главе настоящей работы.

Фосфаты — типично гетеродесмические соединения. Известные изоструктурные минералы среди силикатов и фосфатов:

Циркон	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	Ксенотим	$\text{Y}[\text{PO}_4]$
Оливин	$(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$	Трифиллин	$\text{LiFe}[\text{PO}_4]$
Датолит	$\text{CaB}[\text{SiO}_4](\text{OH})$	Гердерит	$\text{CaBe}[\text{PO}_4]\text{OH}$
Кварц	SiO_4	Берлинит	$\text{Al}[\text{PO}_4]$

Между $\text{Al}^{3+}(0,57 \text{ \AA})$ и $\text{Fe}^{3+}(0,67 \text{ \AA})$, а также между $\text{Fe}^{2+}(0,83 \text{ \AA})$ и $\text{Mn}^{2+}(0,91 \text{ \AA})$ широко развит изоморфизм благодаря близости размеров ионных радиусов. Его проявлению благоприятствует изоструктурность конечных членов изоморфных рядов (Костов, 1971).

Орто- и полифосфаты образуют растворимые комплексы с ионами металлов. Комплексы ортофосфатов со щелочными и щелочноземельными металлами очень нестойки; более устойчивы лишь комплексы с переходными металлами, например с железом или медью. Полифосфаты, напротив, образуют достаточно прочные комплексы как со щелочными и щелочноземельными, так и с переходными металлами [*Ван-Везер*, 1977].

Все более часто водород в составе минерала разносят по нескольким структурным позициям, например, $\text{NaMg}_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)\text{H}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ межиллонесит [*Daniel Atencio e.a.*, 2012] или $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$ гирвасит [*Кривовичев и др.*, 2013]. Назревает необходимость уточнения классических представлений общей химии о кислых и основных солях и о кристаллогидратах и установления структурного положения водорода в них [*Булах и др.*, 2012].

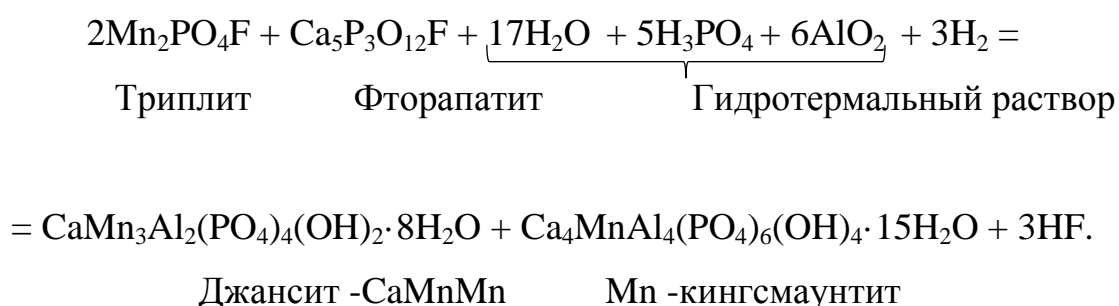
1.3. Кристаллическая структура уайтита-CaMnMn

CaMnMn₂Al₂(PO₄)₄(OH)₂(H₂O)₈ – нового минерала из щелочного пегматита (Хагендорф, Бавария)

Уайтит-CaMnMn обнаружен в щелочных пегматитах Хагендорф (Бавария). Новый минерал является вторичным фосфатом, образующегося за счет изменения триплита и фторапатита (рис. 1.) .

Предоставленный для изучения образец представлял собой агломерат, состоящий из риттманита (Mn,Ca)MnFe₂Al₂(PO₄)₄(OH)₂(H₂O)₈, парашольцита CaZn₂(PO₄)₂(H₂O)₂, шольцита CaZn₂(PO₄)₂(H₂O)₂, уайтита (Ca,Na)(Mn,Fe)(Mn,Fe,Mg)₂Al₂(PO₄)₄(OH)₂(H₂O)₈.

Происхождение уайтита-(CaMnMn) и других вторичных фосфатов, очевидно, связано с перекристаллизацией триплита и фторапатита изменённых в результате воздействия гидротермального раствора обогащённого алюминием (рис. 2).



Продуктом реакции преобразования является плавиковая кислота HF, которая вызывает интенсивное растворение первичных алюмосиликатов и фторсодержащих фосфатов. Мы считаем, что это является одной из основных причин большого разнообразия вторичных фосфатов в гранитных пегматитах Хагендорфа.

Пегматитовое тело № 25 (49 ° 39'1" N, 12 ° 27'35" E) является одним из крупнейших в Европе пегматитов (около 150 м в диаметре), имеет концентрическое зональное строение и локализовано во внешнем контакте Флоссенбургского гранитного массива биотит-плагиоклазовых гнейсов

(Forster *u др.*, 1967; Strunz *e.a.*, 1975). Контакт аплитовой зоны (0.5-8 м) состоит из мелкозернистого мусковита, кварца и альбита, затем следует, кварц-микрклиновья зона (до 10 м), состоящая из иероглифических кварц-полевошпатовых новообразований, а также крупных идиоморфных кристаллов этих минералов.

Встречаются первичные фосфаты этой зоны - трифилин, цвизелит, триплит, вольфеит, хагендорфит, саркопсид, скорцалит, графтонит, арроядит-(NaFe) и фторапатита. Они меняются и выщелачиваются низкотемпературными гидротермальными растворами, производя многочисленные вторичные фосфаты: брассит, барбосалит, бенякарит, бераунит, чилдренит, феррисиклерит, флюеллит, гюролит, джансит-(CaMnMn), конинкит, крыжановскит, липскомбит, митридатит, моринит, реддингит, рокбриджеит, вивианит (Mücke, 1981; Mücke *e. a.*, 1990; Grey *e. a.*, 2010).

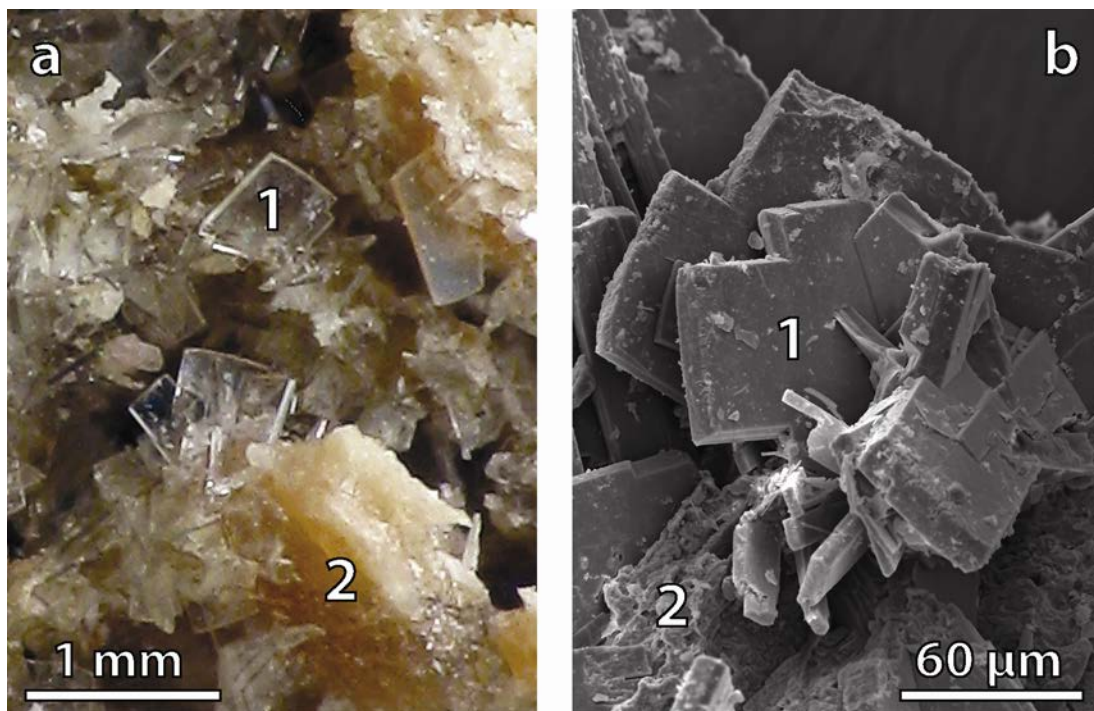


Рисунок 1. Бесцветные, таблитчатые кристаллы уайтита- CaMnMn в пустотах выщелоченного триплита (2), из гранитного пегматита Хагендорф. Фото (a) и РЭМ (b).

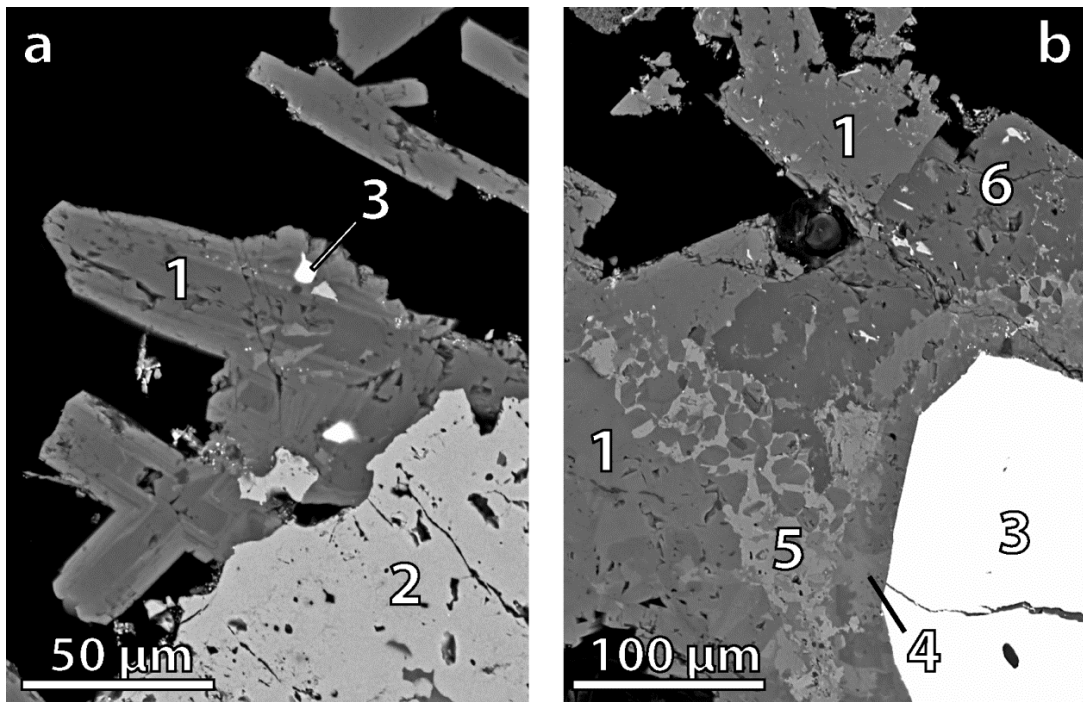


Рисунок 2. Псевдоморфоза уайтита-(CaMnMn) (1) триплит (2), уранинит (3) конинкит (4), джансит-(CaMnMn) (5) и нордгауит (6).

Для проведения рентгеноструктурного эксперимента был отобран кристалл минерала размерами 0.15×0.25×0.35 мм. Эксперимент выполняли на дифрактометрах STOE IPDS II и Bruker Smart APEX II. Данные собраны с использованием плоского CCD (charge–couple device) детектора рентгеновского излучения. Уточнение поглощения проводилось в программе SHELXL-97. Структура минерала уточнена до $R = 0.068$ по 1762 независимым рефлексам с $|Fo| > 4\sigma F$. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов, и наряду с другими кристаллографическими характеристиками приведены в таблице 1. Локализация позиций всех атомов и их уточнение в анизотропном приближении (таблица 2) проведены в программном комплексе SHELXL-97 [Sheldrick, 1997].

Минерал уайтит кристаллизуется в пространственной группе $P2/c$. Октаэдры $[AlO_6]$ объединяются вершинами через мостиковые атомы кислорода в цепочки, вытянутые вдоль оси x . Соединяясь с полиэдрами Ca (позиция X) и Mn (позиция M2), эти цепочки образуют в структуре слои, параллельные плоскости (100) (рис. 3). Второй слой построен катионами Mn^{2+} , координированными четырьмя атомами кислорода и двумя гидроксильными группами. Длины связей для всех позиций катионов в структуре приведены в таблице 3.

Новый минерал, как уже указывалось выше, относится к группе минералов с общей формулой $XM_1M_2M_3(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$. Различие заселенности позиции M(3) в структурах этих минералов определяет принадлежность к джанситовой подгруппе в случае $M(3) = Fe^{3+}$, или уайтитовой, когда $M3 = Al^{3+}$ [Moore, P.B., Ito, J. 1978].

В таблице 4 приведены химические составы минералов группы *джансит*- уайтита: X = Ca, Mn^{2+} ; M1 = Mg, Mn, Fe, Zn; M2 = Mg, Mn^{2+} , Fe^{2+} ; M3 = Al, Fe^{3+} . Минерал характеризуется следующими заселенностями катионных позиций: X = Ca^{2+} , M1 = Mn^{2+} , M2 = Mn^{2+} , и M3 = Al^{3+} , что определяет минеральный вид как уайтит–CaMnMn (whiteite-CaMnMn). Такое

сочетание преобладающих катионов в кристаллохимических позициях структуры группы уайтита обнаружено впервые.

Эмпирическая формула получена по данным микрозондового анализа (РЭМ)

$(\text{Ca}_{0.57}\text{Zn}_{0.24}\text{Na}_{0.14})_{0.95}(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{Mn}_{1.24}\text{Fe}_{0.58}\text{Mg}_{0.19})_{2.01}\text{Al}_{2.03}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$,
упрощенная формула – $\text{CaMnMn}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$. Эта формула в целом согласуется с результатами уточнения кристаллической структуры, что определяет заселенности для позиции X = $\text{Ca}_{0.55}\text{Na}_{0.15}\text{Zn}_{0.3}$, M1 = $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$ и M2 = $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.10}$. Эти данные подтверждают наше предположение, что минерал является новым видом из группы минералов джансит – уайтита. X = $\text{Ca}_{0.55}\text{Na}_{0.15}\text{Zn}_{0.3}$, M1 = $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$, M2 = $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.10}$, M3 = Al.

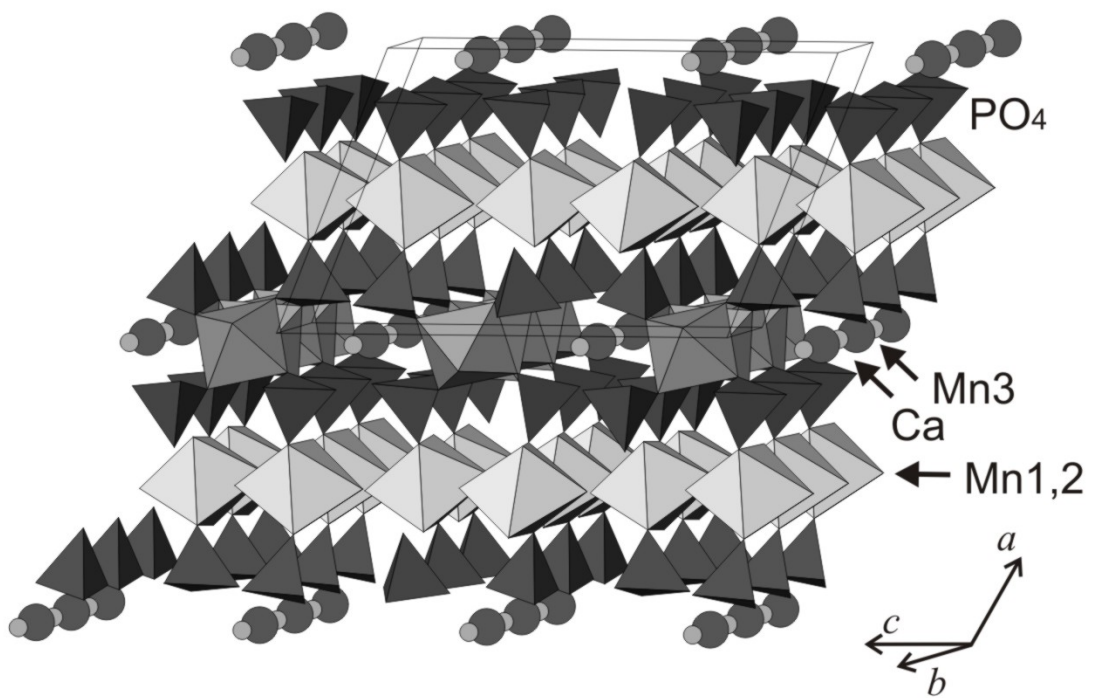


Рисунок 3. Кристаллическая структура уайтита - CaMnMn .

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры уайтита-СаMnMn.

Характеристика	Значение
a (Å)	15.020(5)
b (Å)	6.959(2)
c (Å)	10.137(3)
β (°)	111.740(4)
V (Å ³)	984.3(5)
D_{calc} (g/cm ³)	2.61
Излучение	MoK α
Z	6
Кол-во отражений	10207
Кол-во уникальных отражений	5702
Пространственная группа	$P2/c$
R_1	0.0684
wR_2	0.1326
S	1.049

Таблица 2. Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллической структуре уайтита- CaMnMn

Atom	SOF	x	y	z	U_{iso}
Mn1	$\text{Mn}_{0.96(2)}\text{Mg}_{0.04(2)}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0155(6)
Mn2	$\text{Mn}_{0.99(2)}\text{Mg}_{0.01(2)}$	$\frac{1}{4}$	-0.99571(14)	$\frac{1}{2}$	0.0164(6)
Ca	$\text{Ca}_{0.95(2)}\text{Zn}_{0.05(2)}$	$\frac{1}{4}$	-0.4756(2)	0	0.0211(7)
Mn3	$\text{Mn}_{0.98(2)}\text{Fe}_{0.02(2)}$	$\frac{1}{4}$	0.02109(18)	0	0.0184(6)
Al1	$\text{Al}_{0.86(2)}\text{Fe}_{0.14(2)}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0132(9)
Al2	$\text{Al}_{1.00}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0.0117(7)
P1	P	0.42029(10)	-0.24919(14)	0.19540(11)	0.0120(3)
P2	P	0.32247(10)	-0.75641(16)	-0.18602(12)	0.0151(3)
O1	O	0.2985(4)	-0.7839(6)	-0.3424(4)	0.0218(9)
O2	O	0.5505(4)	-0.2795(6)	0.6612(4)	0.0363(14)
O3	O	0.2799(5)	-0.2291(6)	-0.3391(4)	0.0359(13)
O4	O	0.4543(4)	-0.2737(5)	0.3550(3)	0.0205(10)
O5	O	0.3646(4)	-0.5024(5)	0.5228(8)	0.0356(16)
O6	O	0.3940(4)	-0.0123(5)	-0.4900(8)	0.0309(12)
O7	O	0.3110(3)	-0.2085(6)	0.1440(4)	0.0317(11)
O8	O	0.2686(3)	-0.7299(7)	0.1494(4)	0.0336(12)
O9	O	0.4291(4)	-0.4340(5)	0.1183(4)	0.0343(12)
O10	O	0.3684(3)	0.0649(5)	-0.0961(4)	0.0242(9)
O11	O	0.4795(3)	-0.2508(5)	-0.0798(3)	0.0125(5)
O12	O	0.4721(3)	-0.0817(5)	0.1578(4)	0.0277(9)

Таблица 3. Межатомные расстояния в структуре уайтита-СаMnMn

Связь	Длина	Связь	Длина
P(1)-O(4)	1.514(3)	X-O(8)	2.279(4) x2
P(1)-O(12)	1.527(4)	X-O(7)	2.331(4) x2
P(1)-O(9)	1.536(3)	X-O(9)	2.523(5) x2
P(1)-O(7)	1.553(4)	<X-O>	2.37
<P(1)-O>	1.53	M(1)-O(7)	2.127(4) x2
P(2)-O(1)	1.501(3)	M(1)-O(8)	2.251(4) x2
P(2)-O(13)	1.507(4)	M(1)-O(10)	2.342(4) x2
P(2)-O(10)	1.545(3)	< M(1)-O>	2.32
P(2)-O(8)	1.554(4)	M(2)-O(4)	2.089(3) x2
<P(2)-O>	1.53	M(2)-O(4)	2.131(5) x2
Al-O(13)	1.870(4) x2	M(2)-O(4)	2.163(3) x2
Al-O(11)	1.889(3) x2	< M(2)-O>	2.12
Al-O(9)	1.930(4) x2		
<Al-O>	1.89		

Таблица 4. Минералы группы джансит – уайтита $XM_1M_2M_3_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$.

Минерал	Химическая формула	Ссылка
Джансит - (CaMnFe)	$Ca(Mn^{2+}, Fe^{3+})_2Fe_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[1]
Джансит - (CaMnMg)	$CaMn^{2+}(Mg, Fe^{2+})_2Fe_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[2]
Джансит - (CaMnMn)	$CaMn^{2+}Mn_2^{2+}Fe_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[3]
Кекит	$CaMn(Fe^{3+}, Mn)_2Fe_2(PO_4)_4(OH)_3(H_2O)_7$	[4]
Риттманит	$(Mn^{2+}, Ca)Mn^{2+}(Fe^{2+}, Mn^{2+})_2(Al, Fe)_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[5]
Уайтит - (CaFeMg)	$Ca(Fe^{2+}, Mn^{2+})Mg_2Al_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[6]
Уайтит - (CaMnMg)	$CaMn^{2+}Mg_2Al_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[7]
Уайтит - (MnFeMg)	$(Mn^{2+}, Ca)(Fe^{2+}, Mn^{2+})Mg_2Al_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[6]
Уайтит- (CaMnMn)	$CaMnMn_2Al_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$	[8]

1. Sandström e. a., 2009; Moore, Ito, 1978; 2. Taucher e.a., 1992; 3. Grice e.a., 1990; Whitmore e. a., 2004; 4. Hochleitner e. a., 2010; 5. Hawthorne F. C. 1998; 6. Moore, Ito, 1978; 7. Grice e. a., 1989; Whitmore, Lawrence, 2004; 8. Yakovenchuk e. a., 2012.

1.4. Кристаллическая структура гирвасита $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$ – сложного водного фосфат-карбоната с электронейтральными гетерополиэдрическими слоями

Гирвасит – редкий водный фосфат-карбонат натрия, кальция и магния – был впервые описан С.Н. Бритвиным и др. (1990) в гидротермальных жилах доломитовых карбонатов Железного рудника (Ковдорский массив, Кольский п-ов, Россия).

За последние годы было открыто и изучено несколько новых минеральных видов из класса карбонатов (*Lazic et al.*, 2011; *Bindi et al.*, 2011; *Mills et al.*, 2012a, b; *Pekov et al.*, 2012; *McDonald et al.*, 2012; *Miyawaki et al.*, 2012; *Biagioni et al.*, 2013; *Kampf et al.*, 2014; *Elliot et al.*, 2014, etc.). Одним из источников различных редких и экзотических карбонат-содержащих минералов являются карбонатиты, экспериментальным исследованиям которых в последнее время было посвящено много работ (см., например: *Shatskiy et al.*, 2013a, b, c, 2014).

Минерал, по всей видимости, является продуктом взаимодействия первичных доломитов с фосфат-обогащенными гидротермальными растворами. Железный рудник хорошо известен как типовое месторождение для нескольких новых фосфатных минералов, включая римкорольгит $\text{BaMg}_5(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ (*Бритвин и др.*, 1995; *Krivovichev et al.*, 2002), стронциовитлокит $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$ (*Britvin et al.*, 1991), бахчисарайцевит, $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_7$ (*Liferovich et al.*, 2000; *Yakubovich et al.*, 2000), каттиит, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$ (*Britvin et al.*, 2002; *Чернятьева и др.*, 2013), и др.

Кристаллическая структура гирвасита была впервые изучена Е.В. Соколовой и Ю.К. Егоровым-Тисменко (1990), которые предложили для минерала кристаллохимическую формулу $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$, предполагающую одновременное присутствие в структуре протонированных тетраэдрических оксоанионов и гидроксильных групп. Несмотря на то, что такие комбинации для минералов

не являются новостью (см., например, джотеит $\text{Ca}_2\text{CuAl}(\text{AsO}_4)[\text{AsO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5$, описанный в работе (Kampf et al., 2013)), подобные наблюдения требуют дополнительного изучения. Поскольку в работе Соколовой и Егорова-Тисменко (1990) позиции атомов водорода в структуре гирвасита не были определены, этот вопрос оставался неразрешенным и требующим дополнительных исследований. В данной работе приводятся данные по определению кристаллической структуры гирвасита при 173 К, что позволило найти позиции атомов водорода и исправить кристаллохимическую формулу минерала.

Кристалл гирвасита, отобранный для рентгеноструктурного эксперимента, был закреплен на стеклянную иголку. Более полусферы рентген-дифракционных данных было собрано с шагом сканирования 0.3° по ω и 30-секундной экспозицией при 173 К с использованием четырехкružного монокристалльного дифрактометра Bruker Smart APEX DUO (напряжение тока 50 кВ, сила тока 40 мА, MoK_α излучение). Данные были проинтегрированы и скорректированы на поглощение с использованием эмпирической модели эллипсоида при помощи программ APEX и XPREP. Систематические погасания дифракционных максимумов соответствовали пространственной группе $P2_1/c$, что согласуется с данными Е.В. Соколовой и Ю.К. Егорова-Тисменко (1990). Кристаллическая структура была уточнена до кристаллографического фактора сходимости $R_1 = 0.052$ с использованием координат неводородных атомов, приведенных в работе (Соколова, Егоров-Тисменко, 1990). Анализ Фурье-карт разностной электронной плотности позволил выявить двенадцать симметрично независимых атомов водорода, которые были внесены в структурную модель без дополнительных наложенных ограничений. Уточнение полной структурной модели привело к окончательному фактору сходимости $R_1 = 0.038$ (табл. 5). Во всех расчетах был использован комплекс структурных программ SHELX (Sheldrick, 2008). Окончательная модель включала анизотропные параметры атомных смещений для всех неводородных атомов.

Атомные координаты и параметры атомных смещений приведены в табл. 6 и табл. 7, межатомные расстояния – в табл. 8.

Кристаллическая структура гирвасита содержит три позиции Mg, две позиции Ca и одну позицию Na. Атомы Mg октаэдрически координированы атомами O и молекулами H₂O. Атом Mg1 координирован пятью атомами O и одной молекулой H₂O, тогда как каждая из позиций Mg2 и Mg3 координирована четырьмя атомами O и двумя молекулами H₂O. Позиции Ca координированы восемью анионами, тогда как координационное число Na равно семи. Локальная координация атомов Ca и Na представлена на рис. 4а-с. Основу кристаллической структуры составляют гетерополиэдрические слои, образованные полимеризацией октаэдров Mg, тетраэдров PO₄ и групп CO₃. Слои состоят из фундаментальных блоков (ФБ), изображенных на рис. 5. Каждый ФБ образован двумя Mg-октаэдрами, которые, связываясь по ребру, формируют октаэдрические димеры, декорированные тремя PO₄ и связанные с еще одним октаэдром MgO₆, делящим общее ребро с карбонатной группой. ФБ полимеризуются с образованием цепочек, вытянутых вдоль оси *a* (рис. 6а). Цепочки, в свою очередь, полимеризуются с образованием гетерополиэдрического слоя, изображенного на рис. 6б. Слои заполняются катионами Ca²⁺ и Na⁺ и молекулами воды, формируя комплексные двумерные электронейтральные слои, параллельные плоскости (001). Соседние слои связаны друг с другом посредством сложной системы водородных связей (рис. 7).

Карбонатные группы в гирвасите. Локальная координация карбонатных групп в кристаллической структуре гирвасита изображена на рис. 4d. Наиболее интересным и заслуживающим особого внимания аспектом структуры является бидентантная координация атома Mg2 группой CO₃, в результате чего происходит значительное искажение как октаэдра Mg₂O₆, так и группы CO₃. Валентный угол O14-Mg2-O16 сокращается от 90° (ожидаемая величина для правильного октаэдра) до 60.46°, тогда как угол O14-C-O16 сокращается от 120° до 115.92°. В порядке компенсации эффекта сокращения

валентного угла, связи C-O14 и C-O16 удлинены по сравнению со связью C-O19 (рис. 4d). Бидентантный тип координации октаэдрических двух- или трехвалентных катионов карбонатной группой достаточно редок в минералах – еще одним примером являются кристаллические структуры минералов группы брэдлита (*Курова и др., 1980; Соколова, Хомяков, 1992; Кривовичев и др., 2013*). Бидентантная координация также характерна для природных карбонатов уранила (*Krivovichev and Plášil, 2013*), в которых линейные катионы UO_2^{2+} бидентантно координированы группами CO_3 с образованием уранил-карбонатных кластеров, устойчивых в водных растворах и известных как формы переноса урана в природных и технологических системах (*Clark et al., 1995*). Можно предположить, что бидентантное комплексообразование катионов Mg^{2+} и групп CO_3 имеет место в водных растворах при условиях, подобных тем, при которых происходила кристаллизация гирвасита.

Кристаллохимическая формула гирвасита. Как уже указывалось, первоначальная формула гирвасита, предложенная в работе (Соколова, Егоров-Тисменко, 1990) имела вид $NaCa_2Mg_3(OH)_2H_2(PO_4)_3(CO_3)(H_2O)_4$. Однако, определение позиций атомов водорода, проведенное в данной работе, показало отсутствие в структуре гидроксильных групп или протонированных оксоанионов PO_4^{3-} . Напротив, все атомы O, не связанные с катионами P^{5+} и C^{4+} , образуют по две сильные водородные связи, формируя таким образом молекулы воды. Эти обстоятельства позволяют предложить исправленную кристаллохимическую формулу гирвасита как $NaCa_2Mg_3(PO_4)_3(CO_3)(H_2O)_6$, что исключает одновременное присутствие в структуре основных анионов $(OH)^-$ и кислых групп $(PO_3OH)^{2-}$, как это было предложено в работе (Соколова, Егоров-Тисменко, 1990).

Структурная сложность гирвасита и близких ему минералов. Сложность атомной структуры гирвасита может быть количественно оценена как количество информации, выраженное в числе бит на элементарную ячейку ($I_{G,total}$) на основе уравнения (*Krivovichev, 2013, 2014*):

$$I_{G,total} = -v I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (\text{bits/u.c.}),$$

где k – число различных кристаллографических орбит в структуре (правильных систем точек), I_G – количество информации на атом, p_i – вероятность произвольного обнаружения атома из i -й кристаллографической орбиты, то есть:

$$p_i = m_i / v,$$

где m_i – кратность кристаллографической орбиты в отношении к приведенной ячейке, а v – число атомов в приведенной ячейке.

Величина параметра $I_{G,total}$ для гирвасита составляет 933.318 бит на ячейку (бит/яч.), что позволяет идентифицировать этот минерал как сложный (500-1000 бит/яч.). Достаточно высокий уровень сложности кристаллической структуры гирвасита сравним с таковым для других редких фосфатов магния, впервые описанных в Железном руднике Ковдорского массива: римкорольгита $\text{BaMg}_5(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ (бит/яч.), бахчисарайцевита, $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_7$ (1128.771 бит/яч.), каттиита, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$ (419.999 бит/яч.) и стронциовитлокита, $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$ (375.031 бит/яч.). Высокая структурная сложность минералов, очевидно, отражает сложность их химического состава и высокую степень гидратации (за исключением стронциовитлокита), которые, в свою очередь, являются результатом специфических геохимических и термодинамических условий (низкотемпературные и низкобарические взаимодействия фосфатных растворов с первичными доломитовыми карбонатами). Интересно, что гирвасит является наиболее структурно сложным минералом среди известных на сегодняшний день природных фосфат-карбонатов (см. табл. 9, в которой приведены все структурно охарактеризованные природные фосфат-карбонаты и параметры их структурной сложности).

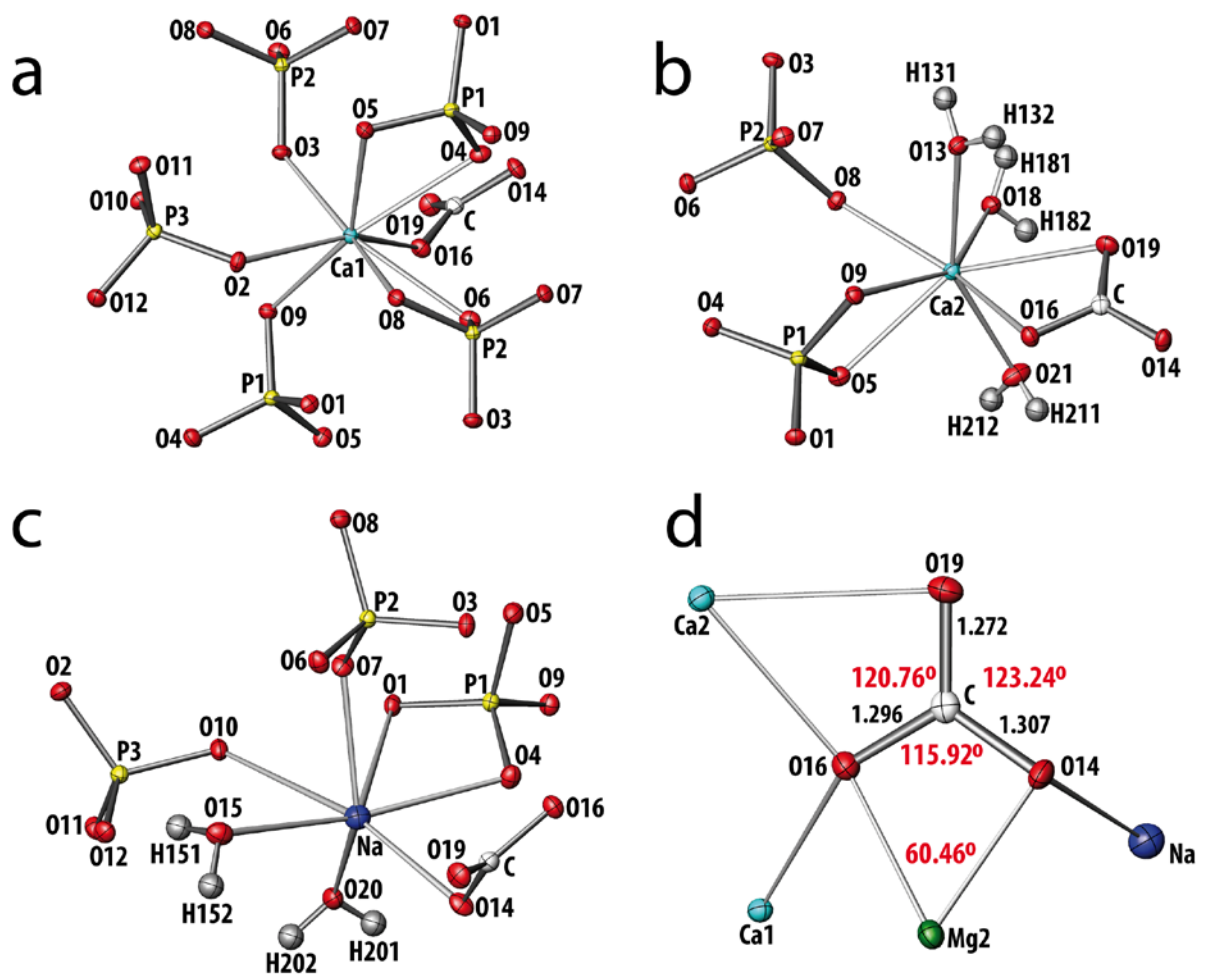


Рисунок 4. Координационное окружение атомов Ca и Na (а-с) и групп CO_3 (d) в кристаллической структуре гирвасита (эллипсоиды атомных смещений изображены на уровне вероятности 75%).

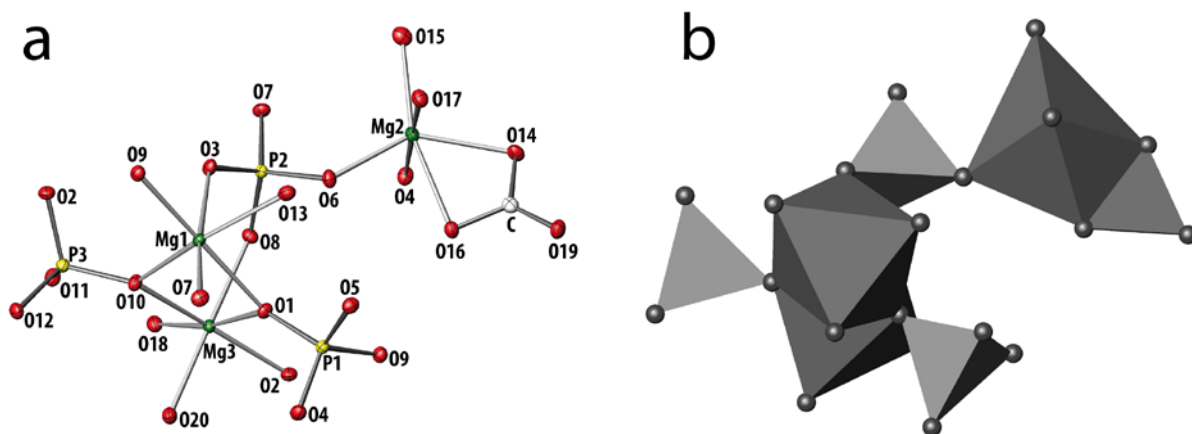


Рисунок 5. Фундаментальный блок в кристаллической структуре гирвасита, изображенный в эллипсоидах атомных смещений (а) и полиэдрическом (б) представлении (эллипсоиды атомных смещений изображены на уровне вероятности 75%).

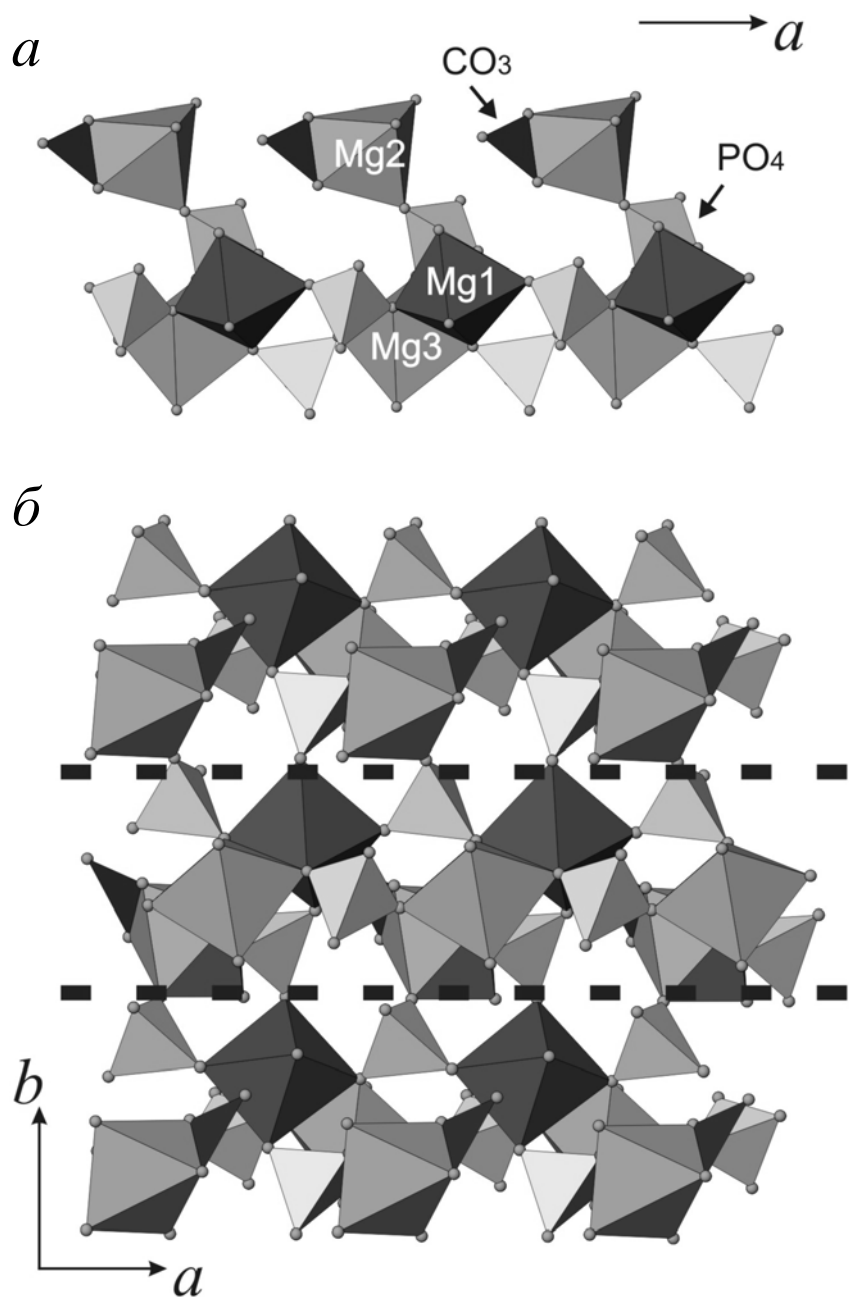


Рисунок 6. Одномерная полимеризация фундаментальных блоков вдоль оси a приводит к образованию сложных цепочек (а), которые, связываясь друг с другом в направлении вдоль оси b , формируют двумерные слои (б) (штриховая линия обозначает границы цепочек внутри слоев).

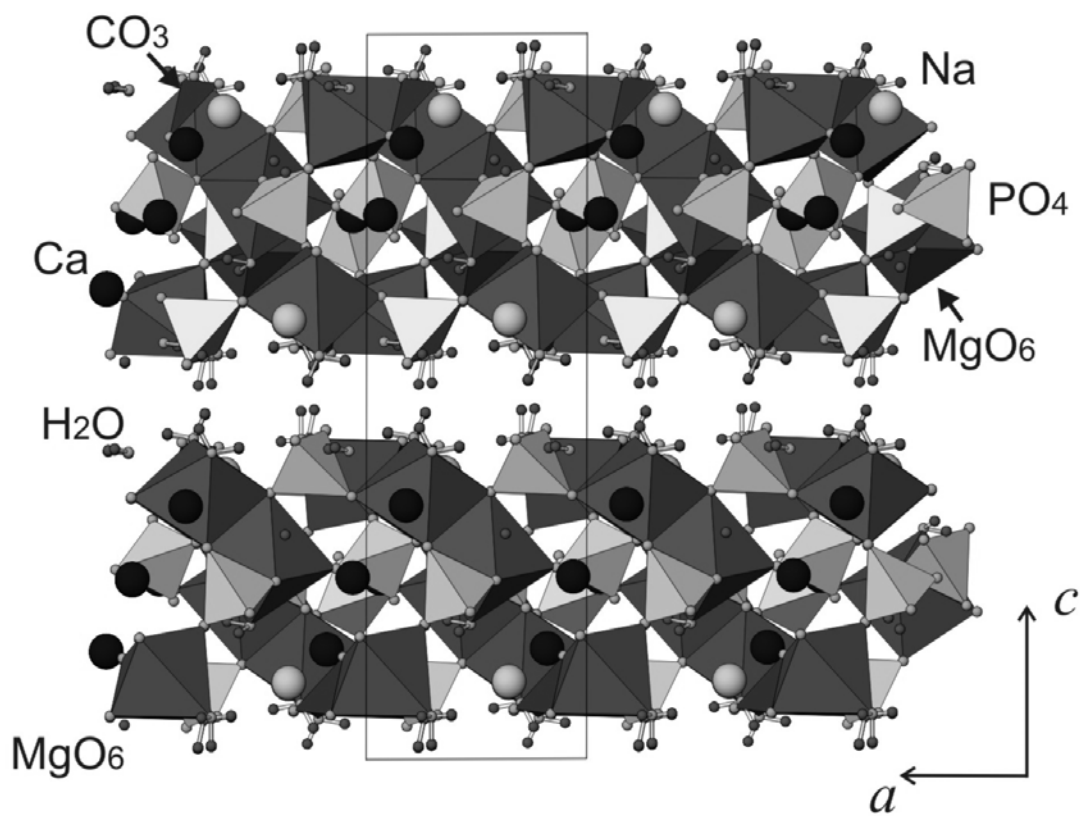


Рисунок 7. Кристаллическая структура гирвасита в проекции вдоль оси b .

Таблица 5. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры гирвасита.

a (Å)	6.4784(2)
b (Å)	12.2313(3)
c (Å)	21.3494(6)
β (°)	89.624(2)
V (Å ³)	1691.67(8)
Пространственная группа	$P2_1/c$
F_{000}	1272
μ (cm ⁻¹)	1.211
D_{calc} (g/cm ⁻³)	2.470
Z	4
Размер кристалла (mm ³)	0.07 x 0.09 x 0.12
Излучение	$MoK\alpha$
$2\Theta_{\text{max}}$	75.56
Кол-во отражений	55166
Кол-во уникальных отражений	9000
Кол-во уникальных отражений	6471
$ F_o \geq 4\sigma F$	
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-10, 11
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-21, 19
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-31, 36
R_{int}	0.0675
R_1	0.0373
wR_2	0.0839
S	1.022
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	-0.634, 0.748

Таблица 6. Координаты атомов в кристаллической структуре гирвасита.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	BVS ^a
Ca1	0.43801(5)	0.02010(2)	0.249925(14)	0.00498(6)	2.24
Ca2	0.67971(5)	0.25007(3)	0.348619(14)	0.00569(6)	2.08
P1	0.43834(6)	0.23332(3)	0.719833(18)	0.00503(7)	4.73
P2	0.90536(6)	0.07165(3)	0.230884(18)	0.00465(7)	4.76
P3	0.75175(6)	0.03410(3)	0.594530(18)	0.00535(7)	4.68
Mg1	0.94562(8)	0.15856(4)	0.71836(2)	0.00452(14)	2.08
Mg2	0.62007(9)	0.07221(5)	0.11156(2)	0.00610(15)	2.05
Mg3	0.25003(8)	0.02842(4)	0.63224(2)	0.00447(14)	1.99
Na	0.14773(11)	0.20757(6)	0.10527(3)	0.00967(13)	0.95
O1	0.27129(17)	0.14992(9)	0.69957(5)	0.00614(19)	1.94
O2	0.56724(18)	0.00685(9)	0.63779(5)	0.0073(2)	1.83
O3	0.91068(17)	0.00191(9)	0.75458(5)	0.0065(2)	2.02
O4	0.47074(18)	0.18180(9)	0.16814(5)	0.0073(2)	1.91
O5	0.37361(18)	0.20668(9)	0.28045(5)	0.0072(2)	1.7
O6	0.76394(18)	0.00945(9)	0.18514(5)	0.0070(2)	1.85
O7	0.97151(18)	0.17966(9)	0.20125(5)	0.0068(2)	1.84
O8	0.77604(18)	0.08853(9)	0.29220(5)	0.0064(2)	1.94
O9	0.63732(18)	0.17091(9)	0.73697(5)	0.00642(19)	2.07
O10	0.93679(17)	0.08097(9)	0.63212(5)	0.0066(2)	1.86
O11	0.17690(18)	0.07033(9)	0.43966(5)	0.0074(2)	1.19
O12	0.68505(18)	0.12025(9)	0.54579(5)	0.0073(2)	1.17
Ow13	0.02777(19)	0.19752(10)	0.81492(5)	0.0077(2)	0.54
O14	0.33790(19)	0.05346(9)	0.06098(5)	0.0076(2)	1.71
Ow15	0.79611(19)	0.17783(10)	0.05795(6)	0.0092(2)	0.5
O16	0.60557(18)	0.05677(9)	0.85916(5)	0.0071(2)	2.03
Ow17	0.2363(2)	0.05055(10)	0.94354(6)	0.0082(2)	0.32
Ow18	0.79694(19)	0.11022(10)	0.42313(5)	0.0075(2)	0.61
O19	0.82946(18)	0.10907(10)	0.93232(5)	0.0088(2)	1.53
Ow20	0.28478(19)	0.13485(10)	0.55629(6)	0.0083(2)	0.53
Ow21	0.4202(2)	0.24607(11)	0.42432(6)	0.0112(2)	0.38
C	0.7053(2)	0.03834(13)	0.91051(7)	0.0070(3)	3.92

Таблица 6. (продолжение)

H131	0.131(4)	0.236(2)	0.8091(12)	0.024(7)	1.02
H132	0.079(4)	0.141(2)	0.8249(12)	0.028(7)	0.99
H151	0.752(5)	0.249(2)	0.0575(14)	0.043(9)	1.00
H152	0.797(5)	0.157(2)	0.0193(14)	0.043(9)	0.96
H171	0.263(5)	0.054(2)	0.9829(14)	0.037(8)	1.02
H172	0.113(4)	0.062(2)	0.9393(12)	0.021(7)	1.01
H181	0.921(5)	0.105(2)	0.4303(14)	0.045(9)	1.06
H182	0.740(5)	0.116(3)	0.4563(16)	0.053(10)	1.02
H201	0.403(4)	0.135(2)	0.5496(11)	0.020(6)	1.06
H202	0.233(4)	0.109(2)	0.5222(12)	0.027(7)	0.98
H211	0.357(4)	0.300(2)	0.4289(11)	0.018(6)	1.01
H212	0.328(4)	0.187(2)	0.4272(11)	0.021(6)	0.96

Таблица 7. Тепловые параметры атомов в кристаллической структуре гирвасита.

Атом	U_{11}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca1	0.00456(12)	0.00468(1)	0.00571(12)	0.00018(9)	-0.00021(9)	-0.00038(9)
Ca2	0.00591(12)	0.00536(13)	0.00578(12)	-0.00011(10)	0.00005(9)	0.00050(10)
P1	0.00461(16)	0.00477(17)	0.00571(16)	0.00005(13)	-0.00014(12)	-0.00019(13)
P2	0.00452(16)	0.00458(17)	0.00486(16)	-0.00020(12)	-0.00021(12)	0.00004(13)
P3	0.00491(16)	0.00592(17)	0.00522(16)	-0.00029(13)	-0.00008(12)	-0.00003(13)
Mg1	0.0040(2)	0.0042(2)	0.0054(2)	-0.00011(16)	0.00015(16)	0.00011(17)
Mg2	0.0066(3)	0.0064(3)	0.0052(3)	-0.00027(18)	-0.00069(18)	0.00064(19)
Mg3	0.0043(2)	0.0045(3)	0.0046(2)	-0.00036(17)	-0.00028(16)	0.00038(17)
Na	0.0101(3)	0.0095(3)	0.0095(3)	-0.0002(2)	0.0004(2)	-0.0003(2)
O1	0.0058(5)	0.0052(5)	0.0074(5)	-0.0011(4)	-0.0002(4)	-0.0013(4)
O2	0.0062(5)	0.0096(5)	0.0063(5)	0.0006(4)	0.0012(4)	-0.0007(4)
O3	0.0049(5)	0.0059(5)	0.0086(5)	0.0006(4)	-0.0011(4)	0.0007(4)
O4	0.0069(5)	0.0065(5)	0.0086(5)	-0.0018(4)	-0.0006(4)	0.0006(4)
O5	0.0073(5)	0.0067(5)	0.0076(5)	0.0013(4)	0.0006(4)	0.0008(4)
O6	0.0078(5)	0.0066(5)	0.0067(5)	-0.0011(4)	-0.0019(4)	0.0001(4)
O7	0.0074(5)	0.0049(5)	0.0081(5)	0.0015(4)	0.0010(4)	-0.0005(4)

Таблица 7. (продолжение)

O8	0.0074(5)	0.0063(5)	0.0056(5)	0.0000(4)	0.0004(4)	0.0008(4)
O9	0.0059(5)	0.0060(5)	0.0073(5)	0.0005(4)	-0.0006(4)	0.0005(4)
O10	0.0051(5)	0.0079(5)	0.0070(5)	-0.0016(4)	-0.0005(4)	-0.0003(4)
O11	0.0068(5)	0.0074(5)	0.0078(5)	-0.0021(4)	-0.0004(4)	0.0007(4)
O12	0.0067(5)	0.0085(5)	0.0066(5)	0.0015(4)	-0.0012(4)	0.0007(4)
Ow13	0.0070(5)	0.0073(5)	0.0087(5)	0.0013(4)	0.0007(4)	-0.0005(4)
O14	0.0105(5)	0.0052(5)	0.0071(5)	0.0016(4)	-0.0011(4)	-0.0012(4)
Ow15	0.0124(6)	0.0074(5)	0.0080(5)	-0.0012(4)	0.0003(4)	0.0003(4)
O16	0.0077(5)	0.0069(5)	0.0068(5)	0.0003(4)	-0.0017(4)	-0.0002(4)
Ow17	0.0089(5)	0.0087(5)	0.0070(5)	-0.0005(4)	-0.0005(4)	0.0006(4)
Ow18	0.0066(5)	0.0094(5)	0.0065(5)	-0.0003(4)	0.0000(4)	0.0009(4)
O19	0.0080(5)	0.0092(5)	0.0092(5)	-0.0010(4)	-0.0020(4)	-0.0019(4)
Ow20	0.0070(5)	0.0111(5)	0.0067(5)	0.0003(4)	-0.0009(4)	-0.0008(4)
Ow21	0.0105(5)	0.0081(5)	0.0149(6)	-0.0001(4)	0.0043(4)	0.0007(4)
C	0.0071(6)	0.0073(7)	0.0066(6)	-0.0001(5)	0.0005(5)	0.0011(5)

Таблица 8. Межатомные расстояния (Å) и геометрические параметры системы водородных связей (Å, град.) в кристаллической структуре гирвасита.

Ca1-O3	2.2776(12)	P2-O7	1.5250(12)	Mg3-O1	2.0727(12)
Ca1-O9	2.4026(12)	P2-O3	1.5268(12)	Mg3-O2	2.0760(13)
Ca1-O5	2.4090(12)	P2-O6	1.5439(12)	Mg3-O20	2.0903(13)
Ca1-O2	2.4197(11)	P2-O8	1.5632(11)	Mg3-O18	2.0905(13)
Ca1-O8	2.5173(12)	<P2-O>	1.539	Mg3-O10	2.1287(13)
Ca1-O6	2.5199(12)	P3-O11	1.5407(12)	Mg3-O8	2.1619(12)
Ca1-O16	2.5291(11)	P3-O2	1.5423(12)	<Mg3-O>	2.102
Ca1-O4	2.6459(12)	P3-O12	1.5447(12)	NaO20	2.3632(14)
<Ca1-O>	2.465	P3-O10	1.5564(12)	NaO7	2.3639(13)
Ca2-O21	2.3251(13)	<P3-O>	1.545	NaO14	2.4392(13)
Ca2-O8	2.3947(11)	Mg1-O7	2.0190(13)	NaO4	2.5133(13)
Ca2-O16	2.4212(12)	Mg1-O9	2.0395(12)	NaO15	2.5243(15)
Ca2-O13	2.4478(12)	Mg1-O10	2.0725(12)	NaO1	2.7845(13)
Ca2-O18	2.4594(12)	Mg1-O3	2.0779(12)	NaO10	2.9792(13)
Ca2-O5	2.5239(12)	Mg1-O1	2.1477(12)	<Na-O>	2.567
Ca2-O9	2.5884(11)	Mg1-O13	2.1852(13)	C-O14	1.3066(19)
Ca2-O19	2.6694(12)	<Mg1-O>	2.089	C-O16	1.2958(19)
<Ca1-O>	2.478	Mg2-O6	1.9862(12)	C-O19	1.272(2)
P1O4	1.5285(12)	Mg2-O4	2.0438(12)	<C-O>	1.291
P1O5	1.5433(12)	Mg2-O15	2.0646(13)		
P1O9	1.5442(12)	Mg2-O17	2.1190(13)		
P1O1	1.5508(12)	Mg2-O14	2.1416(13)		
<P1-O>	1.541	Mg2-O16	2.2370(13)		
		<Mg2-O>	2.098		

Таблица 8. (продолжение)

Система водородных связей

D-H	d(D-H), Å	d(H...A), Å	D-H...A	A	d(D..A), Å
Ow13-H131	0.826	1.823	164.78	O5	2.629
Ow13-H132	0.799	2.110	158.49	O6	2.869
Ow15-H151	0.913	1.680	171.47	O12	2.586
Ow15-H152	0.862	1.958	174.43	O19	2.818
Ow17-H171	0.861	1.738	174.83	O14	2.596
Ow17-H172	0.814	1.934	172.08	O19	2.743
Ow18-H181	0.824	1.721	169.67	O11	2.536
Ow18-H182	0.798	1.943	162.67	O12	2.715
Ow20-H201	0.780	1.835	170.29	O12	2.607
Ow20-H202	0.865	1.862	165.57	O11	2.708
Ow21-H211	0.784	2.010	171.13	O17	2.787
Ow21-H212	0.937	1.752	172.78	O11	2.684

Примечание: **D** = донор; **A** = акцептор.

Таблица 9. Природные фосфат-карбонаты с известными кристаллическими структурами и параметры их структурной сложности*.

Название минерала	Химическая формула	ν [ат.]	I_G [бит/ат.]	$I_{G,total}$ [бит/яч.]	Ссылка
Абенакиит-(Ce)	$\text{Na}_{26}\text{Ce}_6(\text{SO}_2)(\text{SiO}_3)_6(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_6$	117	4.335	507.147	McDonald et al., 1994
Бонштедтит	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$	26	3.393	88.211	Кривовичев и др., 2013
Крофордит	$\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$	26	3.700	96.211	Соколова, Хомяков, 1992
Дациншанит-(Ce)	$\text{Sr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)_3$	21	2.748	57.709	Hughes and Ni, 1994
Девитоит	$(\text{Ba}_6(\text{PO}_4)_{1.48}\text{O}_{2.08}(\text{CO}_3))(\text{Fe}_9(\text{OH})_4\text{O}_2(\text{SiO}_3)_8)$	64	5.031	322.000	Kampf et al., 2010
Гирвасит	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$	172	5.426	933.318	Данная работа
Хенеуит	$\text{CaMg}_5(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	52	4.700	244.423	Romming and Raade, 1986
Пеатит-(Y)	$\text{Li}_4\text{Na}_{12}\text{Y}_{12}(\text{PO}_4)_{12}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})_8$	112	4.914	550.424	McDonald et al., 2013
Рамикит-(Y)	$\text{Li}_4\text{Na}_{12}\text{Y}_6\text{Zr}_6(\text{PO}_4)_{12}(\text{CO}_3)_4\text{O}_4(\text{OH},\text{F})_4$	112	6.807	762.424	McDonald et al., 2013
Сидоренкит	$\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$	26	3.393	88.211	Курова и др., 1980
Скорпионит	$\text{Ca}_3\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$	50	3.844	192.193	Krause et al., 2008
Воггит	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$	30	3.640	109.207	Szymanski and Roberts, 1990

* ν = число атомов в приведенной элементарной ячейке; I_G = количество информации на атом; $I_{G,total}$ = количество информации на элементарную ячейку

1.5. Уточнение кристаллической структуры бонштедтита



Бонштедтит $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ - редкий фосфат-карбонат натрия и железа - был открыт А.П. Хомяковым и др. (1982) в Хибинском и Ковдорском щелочных массивах Кольского полуострова. Бонштедтит принадлежит к группе брэдлиита, минералы которой имеют общую формулу $\text{Na}_3M(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ и отличаются друг от друга только химической природой катиона M . Ранее всех в этой группе был открыт брэдлиит ($M = \text{Mg}$), встреченный в виде тонкозернистых масс в осадочных образованиях содовых озер формации Грин Ривер (Вайоминг, США) (*Fahey, Tunell, 1941*). Впоследствии А.П. Хомяковым с соавторами в гидротермалитах щелочных массивов были открыты сидоренкит ($M = \text{Mn}$; *Хомяков и др., 1979*) и кроффордит ($M = \text{Sr}$; *Хомяков и др., 1994*). Основные особенности кристаллохимии минералов группы брэдлиита были установлены в работе Т.А. Куровой и др. (1980а), посвященной расшифровке кристаллической структуры сидоренкита. Последующее уточнение этой структуры (*Курова и др., 1980б*) и расшифровка структуры кроффордита (*Соколова, Хомяков, 1992*) подтвердили ранее полученные данные (*Курова и др., 1980а*). Общие особенности кристаллохимии брэдлиита, сидоренкита и бонштедтита были рассмотрены Чинь Тхи Ле Тхы и др. (1984), однако полные данные о кристаллической структуре бонштедтита в настоящее время в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы является восполнение этого пробела и проведение полной расшифровки структуры бонштедтита методом рентгеноструктурного анализа.

В работе использовался образец бонштедтита из Хибинского щелочного массива, находящийся в коллекциях Минералогического музея Санкт-Петербургского государственного университета (№ 19541). В образце бонштедтит находится в виде полупрозрачных серых таблитчатых кристаллов в ассоциации с виноградовитом, микроклином, эгирином и бурбанкитом. Кристалл, отобранный для съемки, был изучен на

дифрактометре Bruker APEX II в Ресурсном центре рентген-дифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета. Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием MoK α -излучения и сканирования по ω с шагом 0.5° и 10-секундной экспозиции. Данные были проинтегрированы в программе APEX2. Поправка на поглощение вводилась полуэмпирическим методом. Структура была решена прямыми методами и уточнена в комплексе программ SHELXTL. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в таблице 10, координаты атомов и параметры атомных смещений - в таблицах 11 и 12. Таблица 13 содержит основные длины связей.

Таблица 10. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры бонштедтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$.

Кристаллографические данные	
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/m$
Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å), β (°)	5.137(4), 6.644(4), 8.908(6) 90.554(14)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	304.0(4)
Z	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.057
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.952
Размер кристалла (мм ³)	0.36×0.22×0.10
Параметры сбора данных	
Интервал углов $2\Theta_{\max}$	2.29 - 36.17°
Интервал значений h, k, l	-8→ 8, -7→ 10, -3→ 14
Всего рефлексов	2305
Независимых рефлексов (R_{int})	1353 (0.021)
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma(F)$	1314
Параметры уточнения	
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Весовые коэффициенты a, b	0.0726, 1.8188
Коэффициент экстинкции	0.007(5)
$R_1 [F > 4\sigma(F)], wR_2 [F > 4\sigma(F)],$	0.0406, 0.1441
R_1 по всем данным, wR_2 по всем данным	0.0416, 0.1448
S	1.068
ρ_{\min}, ρ_{\max} (eÅ ⁻³)	0.877, -1.630

Таблица 11. Координаты атомов для кристаллической структуры бонштедтита.

Атом	x	y	z	U_{iso}
Fe	0.7209(1)	$\frac{1}{4}$	0.8556(1)	0.0150(2)
P	0.2041(2)	$\frac{1}{4}$	0.0852(1)	0.0101(3)
Na1	0.2495(2)	$\frac{1}{4}$	0.7633(1)	0.0153(3)
Na2	0.2652(4)	-0.0037(2)	0.4181(2)	0.0220(4)
C	0.7700(7)	$\frac{1}{4}$	0.5620(4)	0.0093(5)
O1	0.9080(5)	$\frac{1}{4}$	0.0595(3)	0.0125(5)
O2	0.9747(5)	$\frac{1}{4}$	0.6452(4)	0.0151(5)
O3	0.5455(5)	$\frac{1}{4}$	0.6262(3)	0.0143(5)
O4	0.3399(5)	$\frac{1}{4}$	0.9334(3)	0.0117(5)
O5	0.7208(4)	$\frac{1}{4}$	0.8204(2)	0.0128(4)
O6	0.2138(7)	-0.0646(3)	0.5809(3)	0.0175(6)

Таблица 12. Параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры бонштедтита.

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.0129(3)	0.0174(3)	0.0147(3)	0	-0.0006(2)	0
P	0.0080(4)	0.0125(5)	0.0099(4)	0	-0.0005(2)	0
Na1	0.0152(5)	0.0148(6)	0.0159(5)	-0.0025(4)	-0.0009(4)	-0.0009(4)
Na2	0.0141(7)	0.0393(13)	0.0127(7)	0	-0.0023(6)	0
C	0.0090(1)	0.0100(15)	0.0091(12)	0	-0.0003(9)	0
O1	0.0056(9)	0.0200(14)	0.0120(10)	0	-0.0013(8)	0
O2	0.0074(1)	0.0203(15)	0.0176(12)	0	-0.0045(9)	0
O3	0.0071(1)	0.0227(15)	0.0131(11)	0	0.0002(8)	0
O4	0.0090(9)	0.0170(14)	0.0090(10)	0	0.0017(8)	0
O5	0.0160(8)	0.0107(9)	0.0116(7)	0.0017(6)	-0.0024(6)	0.0018(7)
O6	0.0212(13)	0.0218(16)	0.0094(11)	0	0.0013(9)	0

Таблица 13. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре бонштедтита.

Fe-O1	2.046(3)	Na2-O3	2.336(4)
Fe-O4	2.082(3)	Na2-O5	2.458(3) 2x
Fe-O5	2.114(3) 2x	Na2-O6	2.460(4)
Fe-O3	2.226(3)	Na2-O2	2.525(4)
Fe-O2	2.294(3)	Na2-O6	2.676(4)
<Fe-O>	2.152	<Na2-O>	2.491
Na1-O4	2.310(3)	C-O6	1.276(4)
Na1-O6	2.313(3)	C-O2	1.281(4)
Na1-O1	2.419(3)	C-O3	1.292(4)
Na1-O2	2.431(3)	<C-O>	1.283
Na1-O5	2.502(3)		
Na1-O3	2.584(3)	P-O4	1.528(3)
Na1-O5	2.797(3)	P-O1	1.536(3)
<Na1-O>	2.407	P-O5	1.538(2) 2x
		<P-O>	1.534

В согласии с ранее полученными данными по кристаллохимии минералов группы брэдлита (*Курова и др.*, 1980а, б; *Соколова, Хомяков*, 1992), основу кристаллической структуры бонштедтита составляют слоистые комплексы $[\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)]^{3-}$, расположенные параллельно плоскости (001) (рис. 8). Катион Fe^{2+} находится в октаэдрической координации из шести атомов кислорода, два из которых принадлежат к карбонат-ионам, и четыре - к фосфат-ионам. Октаэдры FeO_6 связываются по ребру с треугольными группами CO_3 , что приводит к сильному искажению октаэдрической координации (рис. 9а). Так, связи Fe-O2 и Fe-O3 к атомам кислорода карбонатных групп значительно удлинены (2.226-2.294 Å) по сравнению с остальными связями в октаэдре (2.046-2.114 Å). Вследствие электростатического отталкивания между катионами Fe^{2+} и C^{4+} валентный угол O2-Fe-O3 резко уменьшается по сравнению с углом 90° в идеальном октаэдре и составляет 58.51° . Интересно, что при этом геометрия группы CO_3 остается практически неизменной - величина валентного угла O2-C-O3 составляет 118.4° , что всего лишь на 1.6° отличается от идеального угла 120° . Это обстоятельство указывает на высокую жесткость треугольника CO_3 , обусловленную сближением атомов кислорода на 2.20-2.23 Å. Комплексы $\text{FeO}_4(\text{CO}_3)$ связываются тетраэдрами PO_4 в слое $[\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)]^{3-}$ (рис. 9б). Атомы Na1 и Na2 в семерной и шестерной координации, соответственно, располагаются между слоями и обеспечивают их связь в трехмерную структуру. Тетраэдрический анион PO_4 является практически неискаженным; среднее расстояние P-O составляет 1.534 Å, что весьма близко к среднему значению 1.537 Å, полученному в работе (*Huminicki, Hawthorne*, 2002).

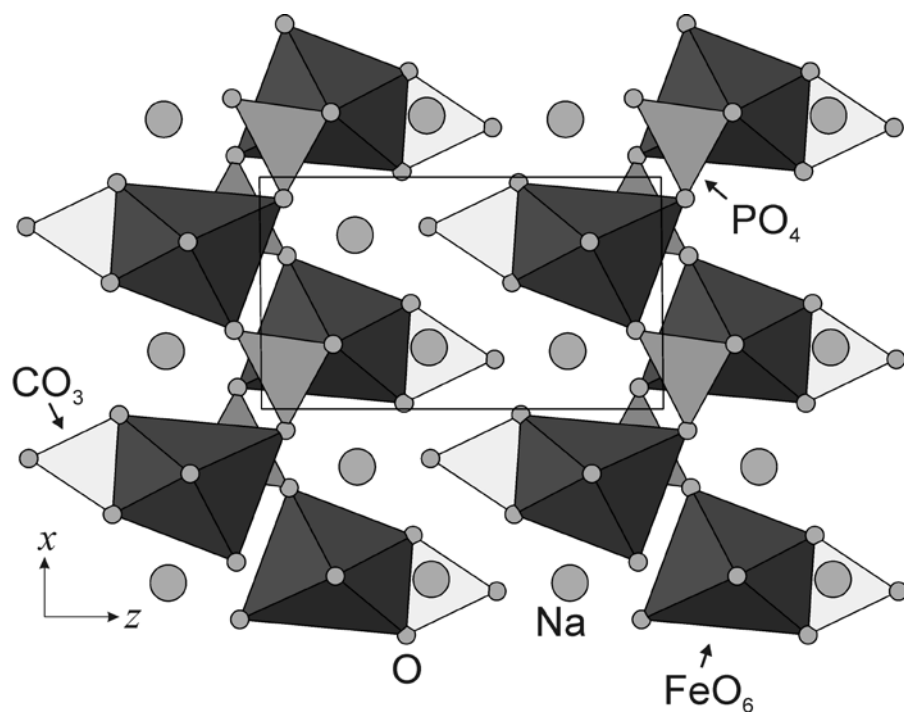


Рисунок 8. Кристаллическая структура бонштедтита в проекции на плоскость (010).

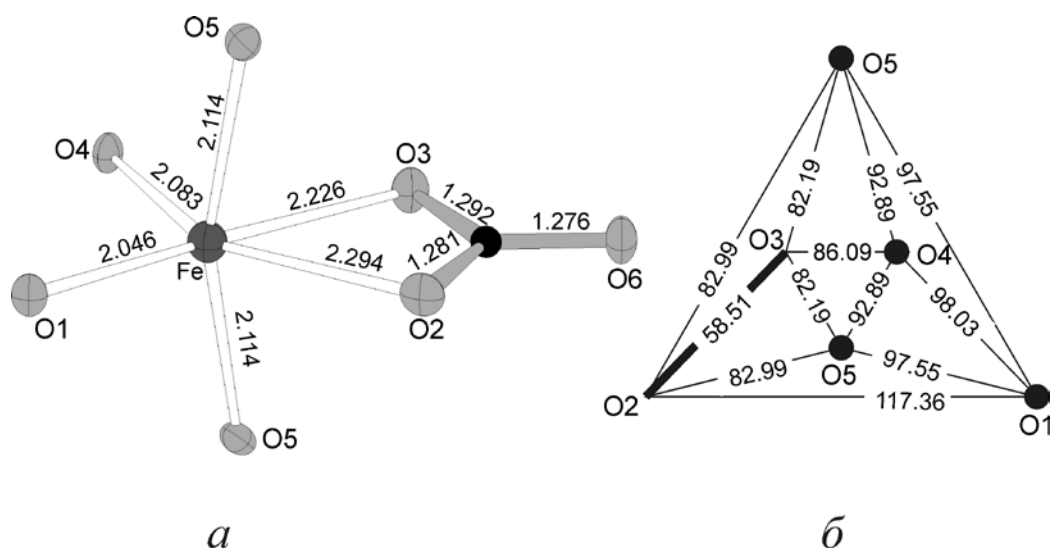


Рисунок 9. Геометрия объединения октаэдра FeO_6 и треугольной группы CO_3 в структуре бонштедтита (*a*) и диаграмма связности октаэдра с нанесенными на нее значениями валентных углов O-Fe-O (*б*).

Топология фосфат-карбонатных слоев в кристаллической структуре бонштедтита может быть проанализирована при помощи графического представления структурных комплексов (Krivovichev, 2004, 2008). Рассматривая комплекс $\text{FeO}_4(\text{CO}_3)$ как единое целое и обозначая его черным узлом, при этом используя белые узлы для обозначения тетраэдров PO_4 , можно получить граф слоя, изображенный на рисунке 10в. Этот граф является весьма распространенным в кристаллических структурах минералов и представляет собой топологию объединения координационных полиэдров в минералах группы отенита. На рисунке 10б показан слоистый комплекс $[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]^-$ из кристаллической структуры нового минерала этой группы - раухита $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, недавно описанного И.В. Пековым с соавторами (Pekov *e.a.*, 2012). Топология этого слоя отвечает графу, показанному на рисунке 6в, однако локальный способ объединения координационных полиэдров отличается от наблюдаемого в структуре бонштедтита (рис. 10а). Для наглядного отображения этих отличий удобно использовать диаграммы связности - диаграммы Шлегеля - октаэдр с нанесенной на нее разметкой (Krivovichev, 1999; Krivovichev *e.a.*, 1997). Поделенная вершина обозначается черным кружком, а поделенное ребро выделяется жирной линией. Диаграммы связности для октаэдров в структурах бонштедтита и раухита показаны на рисунках 10г и д, соответственно. Очевидно, что размещение черных кружков на диаграммах топологически различно, что соответствует различной локальной топологии объединения октаэдров и тетраэдров между собой. Эти различия обусловлены локальными структурно-химическими особенностями минералов - в бонштедтите имеется реберное сочленение октаэдров FeO_6 с треугольными группами CO_3 , тогда как в раухите одна из осей октаэдра представлена линейной уранильной группировкой $(\text{UO}_2)^{2+}$. Отметим, что связь октаэдрических комплексов с карбонат-группой также имеет место в кристаллической структуре гирвасита, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$

(Бритвин и др., 1990; Соколова, Егоров-Тисменко, 1990). Диаграммы связности также удобны для наглядного изображения соотношения геометрии координационных полиэдров и топологии их объединения с соседними комплексами.

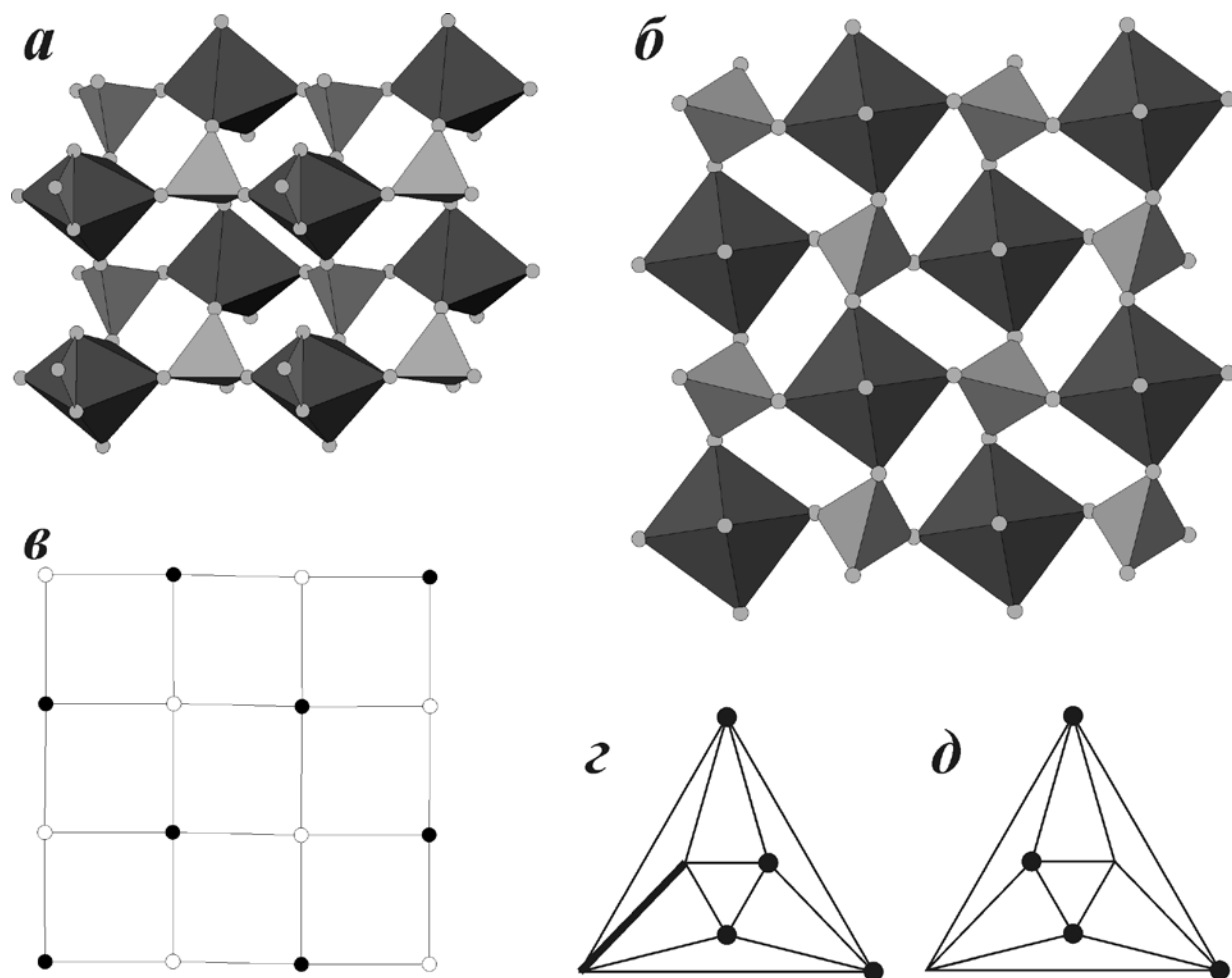
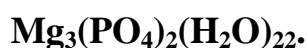


Рисунок 10. Слоистый комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)]^{3-}$ в структуре бонштедтита (а), слоистый комплекс $[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]^-$ в структуре раухита $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (б), черно-белый граф, показывающий топологию объединения октаэдров и тетраэдров в этих комплексах (в) и диаграммы связности октаэдров в бонштедтите (г) и раухите (д).

1.6. Уточнение кристаллической структуры каттиита



Каттиит $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$ – 22-гидрат фосфата магния - был описан С.Н. Бритвиным с соавторами (*Britvin e.a.*, 2002) в образцах из рудника Железный в Ковдорском щелочном массиве. Минерал находился в ассоциации с шёгренином, бахчисарайцевитом, настрофитом, магнетитом, доломитом и др. Изучение каттиита показало, что он является природным аналогом соединения $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$, описанного в двух полиморфных модификациях (*Schroeder e.a.*, 1978; *Catti e.a.*, 1981). Согласно авторам работы (*Britvin e.a.*, 2002), каттиит представляет собой 1A2 политип, структура которого была исследована М. Катти с соавторами (*Catti e.a.*, 1981). В настоящей главе излагаются результаты исследования природных кристаллов каттиит *a* из голотипного образца, находящегося в коллекции С.Н. Бритвина. Кроме того, нами предложена схема интерпретации политипных отношений в соединениях $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$, несколько отличающаяся от предложенной в статье (*Catti e.a.*, 1981) и, на наш взгляд, более соответствующая современной минералогической литературе.

Химический состав каттиита был исследован ранее и соответствует эмпирической формуле $(\text{Mg}_{2.92}\text{Fe}_{0.01})_{2.93}\text{P}_{2.01}\text{O}_{7.955} \cdot 22.055\text{H}_2\text{O}$ (*Britvin e.a.*, 2002). В связи с высокогидратным состоянием каттиита, его образец хранился в холодильной камере. Кристалл, отобранный для съемки, был изучен на дифрактометре Bruker APEX Duo в Ресурсном центре рентген-дифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета. Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием $\text{MoK}\alpha$ -излучения и сканирования по ω с шагом 0.5° и 10-секундной экспозиции. Данные были проинтегрированы в программе APEX2. Поправка на поглощение вводилась полуэмпирическим методом. Структура была решена прямыми методами и уточнена в комплексе программ *SHELXTL*. Основные кристаллографические данные и

параметры уточнения приведены в таблице 14, координаты атомов - в таблице 15 и параметры атомных смещений - в таблице 16. Таблица 17 содержит основные длины связей, в том числе описание геометрии системы водородных связей в структуре каттиита.

Наличие водородной связи оценивалось по величине межатомного контакта $H\cdots O$, из которых ближайшие к протону атомы кислорода выбирались как акцепторы. Каждый атом кислорода фосфатной группы (атомы O1-O4) является акцептором трех водородных связей. Каждая молекула H_2O является донором двух водородных связей, тогда как их роль в качестве акцепторов различна. Молекулы воды, связанные с атомами O6 и O13, акцептируют две водородные связи каждая; молекулы воды, связанные с атомами O5, O7, O8, O11, O12 и O14 – одну водородную связь каждая. Молекулы воды с атомами O9, O10 и O15 не являются акцепторами водородных связей.

Таблица 14. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры каттиита.

a (Å)	6.9025(3)
b (Å)	6.9186(3)
c (Å)	16.0920(7)
α (°)	89.808(1)
β (°)	98.353(1)
γ (°)	119.423(1)
V (Å ³)	660.20(5)
Пространственная группа	$P-1$
F_{000}	350
μ (см ⁻¹)	0.351
$D_{\text{выч}}$ (г/см ³)	1.658
Z	2
Размеры кристалла (мм ³)	0.06 x 0.08 x 0.13
Температура (К)	293
Излучение, длина волны (Å)	MoK α , 0.71073
$2\Theta_{\text{max}}$ (град)	80.02
Всего рефлексов	22127
Независимых рефлексов	7386
Независимых рефлексов с $ F_o \geq 4\sigma F$	6337
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-12, 12
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-12, 12
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-28, 28
R_{int}	0.0454
R_1	0.0401
wR_2	0.1264
S	0.919
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	-0.691, 1.394

Таблица 15. Координаты и изотропные параметры смещения атомов (\AA^2)
в кристаллической структуре каттиита.

Атом	x	y	z	U_{eq}
P1	0.52754(3)	-0.01033(3)	0.240082(12)	0.00699(5)
Mg1	0	0	0	0.00930(8)
Mg2	0.24329(5)	0.34412(5)	0.344909(18)	0.00826(6)
O1	0.65779(10)	-0.12147(11)	0.21416(4)	0.00979(10)
O2	0.56351(10)	0.01958(11)	0.33737(4)	0.00999(10)
O3	0.27270(10)	-0.15809(11)	0.20755(4)	0.00938(10)
O4	0.61262(11)	0.21978(11)	0.20423(4)	0.01078(10)
O5	0.53216(11)	-0.50479(12)	0.28850(4)	0.01189(11)
O6	0.96647(12)	-0.28554(13)	0.41369(4)	0.01396(12)
O7	0.07597(11)	0.41680(11)	0.23853(4)	0.01046(10)
O8	0.08166(11)	0.02361(11)	0.28678(4)	0.01014(10)
O9	0.98598(12)	0.23146(13)	0.41293(4)	0.01440(12)
O10	0.18666(12)	0.21813(12)	0.10770(4)	0.01388(12)
O11	0.72233(13)	-0.17485(17)	0.05852(5)	0.02308(17)
O12	0.34120(11)	-0.34866(11)	0.40757(4)	0.01026(10)
O13	0.68305(13)	0.35650(13)	0.04805(4)	0.01470(12)
O14	0.11053(16)	-0.21037(16)	0.04527(5)	0.02186(16)
O15	0.42350(13)	0.24079(14)	0.42822(4)	0.01602(13)
H51	0.572(3)	-0.569(3)	0.2646(12)	0.030(5)
H52	0.575(3)	-0.388(3)	0.2648(12)	0.030(5)
H61	1.005(4)	-0.174(4)	0.3901(15)	0.049(6)
H62	0.837(3)	-0.366(4)	0.3932(12)	0.027(4)
H71	-0.065(3)	0.369(3)	0.2319(11)	0.022(4)
H71	0.130(3)	0.552(3)	0.2294(11)	0.025(4)
H81	0.141(4)	-0.021(4)	0.2635(14)	0.044(6)

Таблица 15. *(продолжение)*

H82	-0.043(3)	-0.017(3)	0.2605(11)	0.024(4)
H92	1.005(3)	0.244(3)	0.4645(11)	0.019(4)
H92	0.845(4)	0.169(4)	0.3942(13)	0.035(5)
H101	0.301(3)	0.207(3)	0.1344(11)	0.021(4)
H102	0.152(3)	0.282(3)	0.1447(12)	0.025(4)
H111	0.717(4)	-0.136(4)	0.1058(16)	0.044(6)
H112	0.221(4)	-0.360(4)	0.4107(14)	0.037(5)
H121	0.603(4)	-0.231(4)	0.0321(13)	0.036(5)
H122	0.419(3)	-0.219(3)	0.3864(12)	0.030(5)
H131	0.745(3)	0.491(4)	0.0548(13)	0.030(5)
H132	0.665(3)	0.309(3)	0.0952(12)	0.022(4)
H141	0.181(4)	-0.248(4)	0.0209(15)	0.046(6)
H142	0.161(4)	-0.193(4)	0.0973(14)	0.037(5)
H151	0.490(3)	0.280(3)	0.4734(13)	0.027(4)
H152	0.485(4)	0.189(4)	0.4101(14)	0.037(5)

Таблица 16. Анизотропные параметры смещения атомов (\AA^2 ; кроме атомов водорода) в кристаллической структуре каттиита.

Атом	U_{11}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.00644(8)	0.00608(9)	0.00817(8)	0.00131(6)	0.00267(6)	0.00251(7)
Mg1	0.00957(17)	0.00961(18)	0.00853(16)	0.00167(13)	0.00273(13)	0.00430(15)
Mg2	0.00770(12)	0.00766(13)	0.00876(12)	0.00093(9)	0.00227(9)	0.00307(10)
O1	0.0092(2)	0.0098(2)	0.0118(2)	0.00101(19)	0.00352(18)	0.0054(2)
O2	0.0096(2)	0.0107(2)	0.0087(2)	0.00081(18)	0.00253(17)	0.0040(2)
O3	0.0071(2)	0.0085(2)	0.0109(2)	0.00072(18)	0.00155(17)	0.00268(19)
O4	0.0126(2)	0.0070(2)	0.0127(2)	0.00312(18)	0.00556(19)	0.0040(2)
O5	0.0118(3)	0.0087(2)	0.0163(3)	0.0030(2)	0.0073(2)	0.0047(2)
O6	0.0139(3)	0.0132(3)	0.0128(2)	0.0033(2)	0.0028(2)	0.0051(2)
O7	0.0088(2)	0.0078(2)	0.0129(2)	0.00244(19)	0.00193(18)	0.0026(2)
O8	0.0088(2)	0.0090(2)	0.0124(2)	-0.00051(19)	0.00164(18)	0.0043(2)
O9	0.0095(2)	0.0185(3)	0.0106(2)	0.0006(2)	0.00366(19)	0.0030(2)
O10	0.0149(3)	0.0157(3)	0.0106(2)	-0.0019(2)	0.0012(2)	0.0074(2)
O11	0.0108(3)	0.0367(5)	0.0109(3)	-0.0025(3)	0.0043(2)	0.0029(3)
O12	0.0101(2)	0.0087(2)	0.0111(2)	0.00115(18)	0.00325(18)	0.0036(2)
O13	0.0172(3)	0.0124(3)	0.0125(2)	0.0024(2)	0.0036(2)	0.0056(2)
O14	0.0355(4)	0.0317(4)	0.0112(3)	-0.0018(3)	-0.0018(3)	0.0278(4)
O15	0.0213(3)	0.0225(3)	0.0104(2)	-0.0015(2)	-0.0010(2)	0.0164(3)

Таблица 17. Межатомные расстояния (Å) и геометрические параметры системы водородных связей (Å, град.) в кристаллической структуре каттиита (**D** = донор, **A** = акцептор).

P1-O1	1.5375(6)	Mg1-O14	2.0380(7) 2x	Mg2-O9	2.0394(7)
P1-O3	1.5436(7)	Mg1-O11	2.0645(7) 2x	Mg2-O15	2.0587(7)
P1-O4	1.5447(6)	Mg1-O10	2.0975(7) 2x	Mg2-O8	2.0777(7)
P1-O2	1.5474(6)	<Mg1-O>	2.066	Mg2-O5	2.0890(7)
<P1-O>	1.543			Mg2-O12	2.0968(7)
				Mg2-O7	2.1231(7)
				<Mg2-O>	2.080
D-H	d(D-H), E	d(H... A), E	D-H...A , град.	A	d(D..A), Å
O5-H51	0.756	1.911	168.28	O4	2.656
O5-H52	0.828	1.863	176.75	O1	2.690
O6-H61	0.799	2.106	155.95	O8	2.855
O6-H62	0.803	2.277	155.18	O5	3.024
O7-H71	0.852	1.914	169.84	O4	2.757
O7-H71	0.839	1.811	173.66	O3	2.647
O8-H81	0.756	1.906	174.99	O3	2.659
O8-H82	0.809	1.854	172.24	O1	2.657
O9-H92	0.820	1.949	174.71	O6	2.766
O9-H92	0.853	1.787	168.71	O2	2.629
O10-H101	0.881	2.237	173.67	O4	3.114
O10-H102	0.867	2.038	175.55	O7	2.902
O11-H111	0.820	1.861	166.22	O1	2.665
O11-H121	0.771	1.975	172.59	O13	2.741
O12-H112	0.801	2.068	162.18	O6	2.842
O12-H122	0.886	1.717	175.26	O2	2.601
O13-H131	0.813	2.374	135.19	O14	3.006
O13-H131	0.813	2.392	149.75	O11	3.121
O13-H132	0.827	1.885	174.14	O4	2.708
O14-H141	0.799	1.917	172.92	O13	2.712
O14-H142	0.845	1.794	178.74	O3	2.639
O15-H151	0.772	2.015	173.65	O12	2.784
O15-H152	0.758	1.966	163.09	O2	2.700

В кристаллической структуре каттиита имеют место две симметрично независимые позиции Mg. Позиция Mg1 находится в центре симметрии, тогда как Mg2 занимает позицию общего положения. Оба катиона Mg^{2+} координированы шестью молекулами воды, образуя октаэдрический комплекс $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. Тетраэдры $(PO_4)^{3-}$ имеют структурно-геометрические характеристики, обычные для фосфатов (*Huminicki, Hawthorne, 2002*). Из 22-х молекул воды, приходящихся на формульную единицу, четыре не связаны с катионами Mg^{2+} и расположены в пространстве между октаэдрами $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

Согласно работе (*Catti e.a., 1981*), структуру полиморфов $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}$ можно описать как состоящую из двух типов слоев, изображенных на рисунке 11. Слой **A** состоит из октаэдров $[Mg1(H_2O)_6]^{2+}$ и молекул $13H_2O$. Слой **B** состоит из октаэдров $[Mg2(H_2O)_6]^{2+}$, тетраэдров $(PO_4)^{3-}$ и молекул $6H_2O$. Следующий слой, **B'**, симметрично эквивалентен слою **B**. Связь между элементами структуры внутри слоев, так же как и связь между слоями, осуществляется за счет водородных связей. Чередование слоев в структуре может быть представлено последовательностью ...**ABB'ABB'A**... или [**ABB'**].

В работе М. Катти с соавторами (*Catti e.a., 1981*) впервые было указано на политипный характер соотношений между двумя полиморфами $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}$. Как и во многих других случаях, политипия обусловлена слоистым характером структуры. Согласно (*Catti e.a., 1981*), структуры обоих политипов (1A1 и 1A2) построены из двойных слоев **AB**, тогда как их различие вызвано различным расположением слоя **B'**. На наш взгляд, подобное объяснение не вполне понятно, и ниже мы предлагаем другую интерпретацию политипии в этих соединениях. На рисунке 12 показаны проекции структуры каттиита и $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}$ -1A1 на плоскость (001). Хорошо видно, что разница между структурами заключается во взаимном расположении октаэдров друг относительно друга. Наиболее наглядно

различие полиморфов можно оценить, изучив особенности смещения катионов Mg^{2+} в соседних слоях друг относительно друга. Ближайшие межслоевые контакты $Mg^{2+}\dots Mg^{2+}$ в структурах двух модификаций $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}$ составляют около 5.72-5.73 Å и 5.44-5.49 Å. Расположение кратчайших векторов $Mg^{2+}\dots Mg^{2+}$ показано на рисунке 12. В структуре каттиита (так же, как и в структуре $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}-1A2$), вектора выстраивают цепочку, ориентированную вдоль телесной диагонали [111] триклинной ячейки (рис. 13в, з). Эта цепочка практически линейна, но ее звенья не равновелики - два вектора длиной 5.722 Å чередуются с вектором длиной 5.436 Å. В отличие от этого, в структуре $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}-1A1$ цепочка векторов $Mg^{2+}\dots Mg^{2+}$ является зигзагообразной, причем излом цепочки находится на стыке двойного звена длиной $2 \times 5.727 = 11.454$ Å с коротким единичным звеном длиной 5.489 Å (рис. 13).

Таким образом, в полном согласии с выводами С.Н. Бритвина с соавторами (*Britvin e.a.*, 2002), природный каттиит является аналогом синтетического $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}-1A2$. В природе пока не обнаружено политипа $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22}-1A1$. С точки зрения теории сложности кристаллических структур (*Krivovichev*, 2012), оба политипа имеют одинаковое количество информации, составляющее 419.999 бит, что позволяет отнести их к среднесложным структурам (*Krivovichev*, 2013).

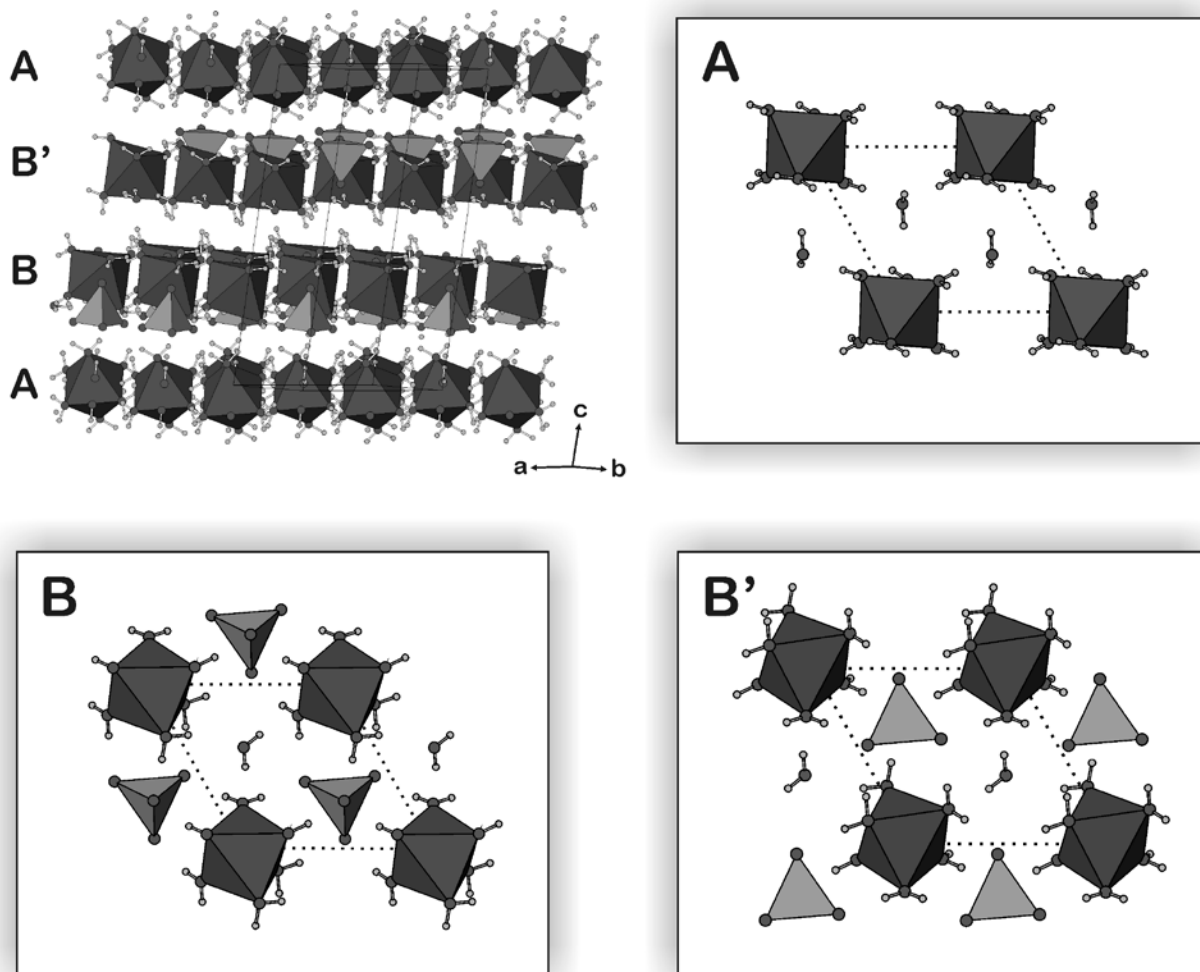


Рисунок 11. Кристаллическая структура каттиита состоит из слоев двух типов (А и В; слой В' симметрично эквивалентен слою В).
 Условные обозначения: темно-серые шарики = атомы кислорода; полые шарики = атомы водорода;
 координационные полиэдры магния и фосфора показаны темно- и светло-серым цветами, соответственно.

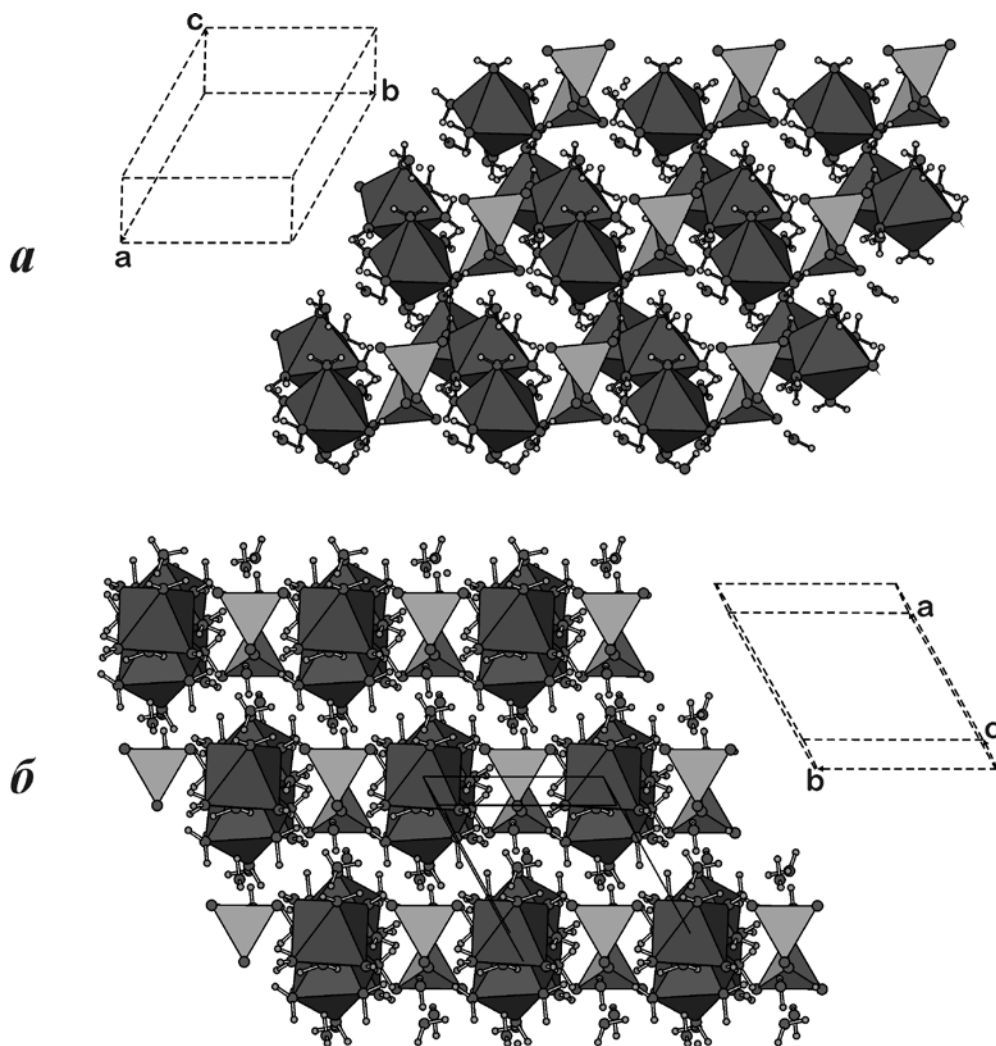


Рисунок 12. Проекция кристаллических структур катгита (*a*) и $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22} \cdot 1A1$ (*б*) на плоскость (001), Условные обозначения см. в подписи к рис. 11.

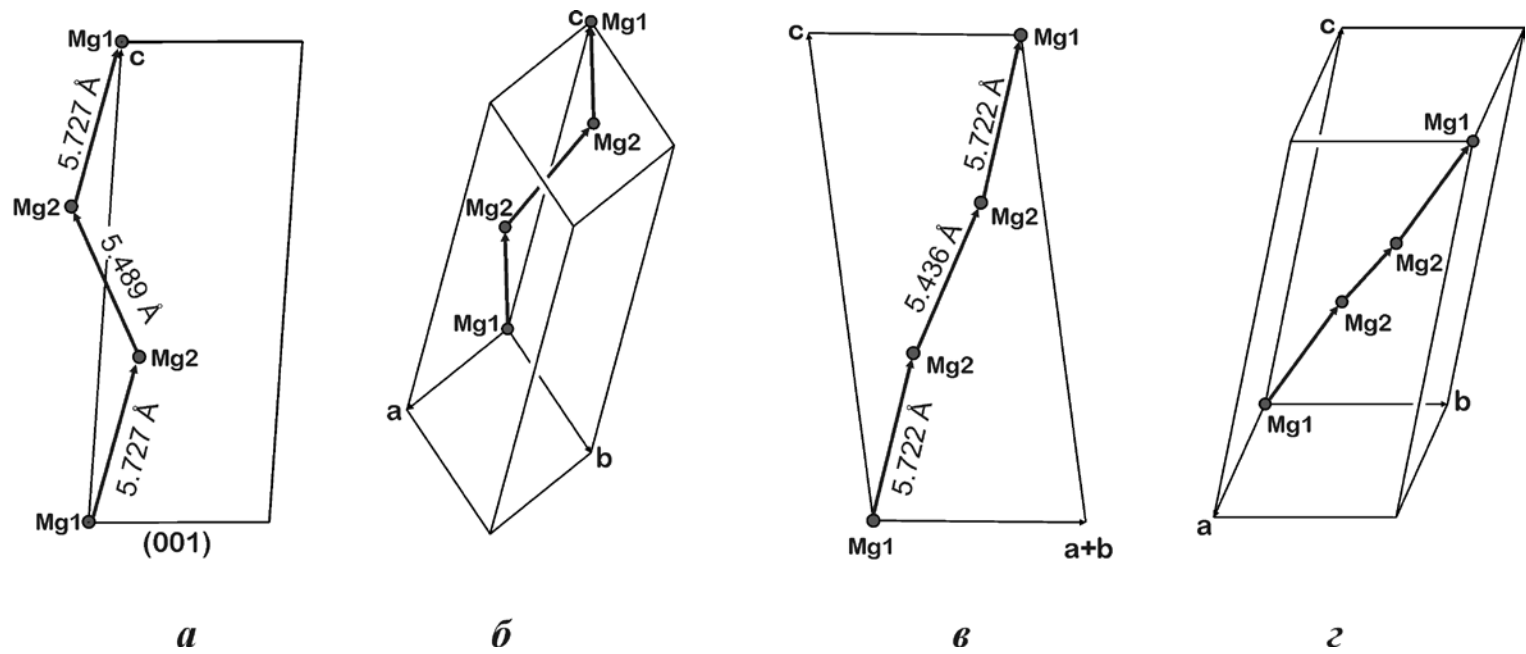


Рисунок 13. Схемы, показывающие расположение атомов Mg в структурах $Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_{22} \cdot 1A1$ (а, б) и катгита (в, з).

ГЛАВА 2. Кристаллохимия ряда природных сульфатов со смешанными анионными радикалами (обзор литературы)

2.1. Сера в природе

В природе сера встречается вблизи вулканов. Выделение сероводорода H_2S , как подземного газа, часто наблюдается в вулканических местностях, там же он находится в растворенном виде в серных водах. Очень распространенными являются сульфидные соединения металлов. Наиболее часто встречаются сульфиды: медный колчедан (марказит) CuFeS_2 , железный колчедан (пирит) FeS_2 , сфалерит (цинковая обманка) ZnS и галенит (свинцовый блеск) PbS . В виде сульфатов сера, например, чаще всего встречается в виде сульфатов кальция (ангидрит и гипс), магния (кизерит), бария (барит), стронция (целестин), натрия (глауберова соль).

Минералы класса сульфатов осаждаются в поверхностных водоёмах, образуются при окислении сульфидов и серы в зонах выветривания, реже связаны с вулканической деятельностью.

Геохимия серы характеризуется своеобразными особенностями, несвойственными многим другим химическим элементам. Помимо того, что этот элемент способен давать электрически нейтральные 8-атомные молекулы S_8 , он образует различно заряженные положительные и отрицательные ионы. Как мы знаем, существуют отрицательно заряженные ионы S^{2-} (аналог O^{2-}) и $[\text{S}_2]^{2-}$, как продукты диссоциации H_2S . С этими анионами связано образование сульфидов. В окислительной обстановке сера может давать молекулярное соединение SO_2 (сернистый газ), а в растворах-комплексные анионы: $[\text{SO}_3]^{2-}$ и в более окислительной среде $[\text{SO}_4]^{2-}$, в которых участвуют катионы S^{4+} и S^{6+} . Кристаллические образования, представляющие собой соединения металлов с этими анионами, называются сульфитами (редко встречаются в природных условиях) и сульфатами (широко распространены в природе).

Таким образом, образование сернокислых солей металлов может происходить лишь в условиях повышенной концентрации кислорода или, как говорят, при повышенном парциальном давлении кислорода в окружающей среде и при относительно низких температурах. Такие условия в земной коре, как известно, создаются вблизи земной поверхности, где и встречается подавляющая масса этих соединений как эндогенного, так и экзогенного происхождения.

Природные сульфаты образуют более 300 минеральных видов. Практически полное отсутствие конденсированных радикалов из S-тетраэдров отличает сульфаты от других минералогических групп с тетраэдрическими анионами. Поэтому для сульфатных минералов и их синтетических аналогов в качестве одного из главных критериев кристаллохимической классификации принято выбирать способ соединения сульфатных групп с катионными полиэдрами, характеризующимися следующими по прочности после S-O связями в полиэдре. В обзоре кристаллохимии сульфатов (*Расцветова и др.*, 1989) подробно описываются природные и синтетические структуры. Все они содержат несвязанные между собой S-тетраэдры. Эта особенность (S,O)-анионов диктуется необходимостью соблюдения баланса валентностей: мостиковый атом O на стыке двух S-тетраэдров, получая от каждого атома серы валентное усилие $6/4=1.5$, оказывается электростатически весьма неустойчивым (искл. небольшая группа структур сульфатов, в которых пары S-тетраэдров объединяются по вершинам с образованием диортогрупп (*Смирнов и др.* 1988, *Einstein e.a.*, 1981))

Хотя среди минералов этого класса мы наблюдаем большое разнообразие соединений, однако число устойчивых и широко распространенных в земной коре сульфатов сравнительно невелико.

Для такого крупного комплексного аниона, каким является $[\text{SO}_4]^{2-}$, стойкие кристаллические решетки возможны лишь при сочетании этого

аниона с крупными двухвалентными катионами. Катионы с меньшими ионными радиусами входят в состав сульфатов лишь в гидратированном состоянии. При этом чем меньше катион, тем большее количество молекул H_2O способно с ним связаться. Для богатых водой сульфатов количество H_2O для одного и того же типа соединения может меняться в зависимости от давления паров H_2O во внешней среде. Так, например, для сульфата закиси железа существуют соли с семью, шестью, пятью и одной молекулами H_2O .

Одновалентные катионы щелочных металлов в состав простых сульфатов входят в двойном количестве или в ассоциации с H^+ . Они образуют слабые кристаллические структуры и легко растворяются в воде (так же как и сульфаты двухвалентных малых катионов).

Сульфаты трехвалентных металлов, главным образом Al^{3+} и Fe^{3+} , встречаются только в виде водных соединений.

Широко распространены двойные и более сложные соли одно-, двух- и трехвалентных металлов. Очень часто встречаются сульфаты с добавочными анионами, чаще всего $[\text{OH}]^-$, иногда Cl^- , $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ и др. Это особенно имеет место, если в состав соединения входят трехвалентные металлы или сильно поляризующие катионы Cu^{2+} .

2.2. Кристаллическая структура вендидаита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$ – нового минерала из гипергенной зоны окисления La Vendida Mine (Чили)

Минерал вендидаит из зоны окисления диоритов Антофагаста, Чили (месторождение La Vendida) открыт Н.В. Чукановым с соавторами, нами была исследована его кристаллическая структура (*Chukanov e.a., 2013*). Минерал принадлежит к новому структурному типу минералов и неорганических соединений. Минерал моноклинный, кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$ (рис. 14). В структуре вендидаита одна позиция Al, которая координируется тремя молекулами воды и тремя группами (OH) с образованием октаэдра $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (рис. 15,а). Октаэдры сочленены по общему ребру в пары, которые объединяются с соседними парами через мостиковые атомы кислорода, образуя при этом изгибающиеся цепочки (вдоль короткой диагонали ячейки в плоскости моноклинности) (рис.15а). Молекулы воды и (OH) группы, координирующие атомы Al, образуют водородные связи с атомами кислорода тетраэдров SO_4 (рис. 15б). Анион Cl^- занимает позицию в межслоевом пространстве и, подобно сульфатной группе, удерживается в структуре исключительно за счет водородных связей молекул воды (рис. 15г).

Химический состав вендидаита был исследован Н.В. Чукановым в лаборатории кинетики термических превращений ИПХФ РАН и соответствует эмпирической формуле:

$\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{30.06}(\text{SO}_4)_{0.98}\text{Cl}_{0.98}(\text{OH})_{3.12}(\text{H}_2\text{O})_{5.98}$, упрощенная формула $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$. Карбонатная группа CO_2 не была проанализирована из-за отсутствия полос поглощения, соответствующих колебаниям связей C-O в ИК-спектре. Содержание F, Na, Mg, Si, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn, As, Br, Sr, Pb ниже предела обнаружения.

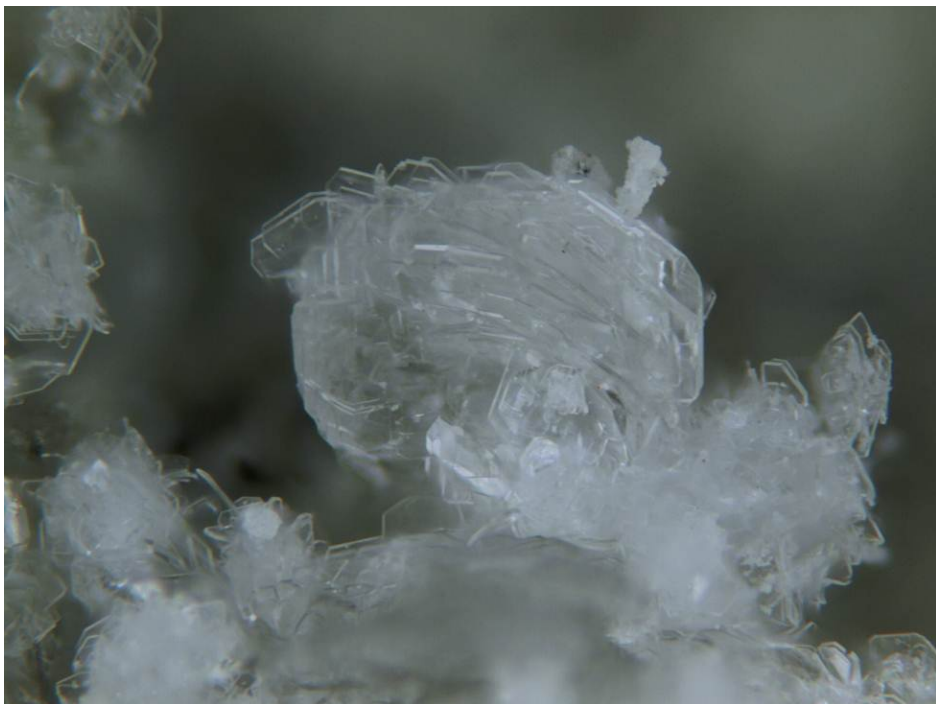


Рисунок 14. Агрегаты кристаллов вендидаита. Фотограф: М. Буркхардт

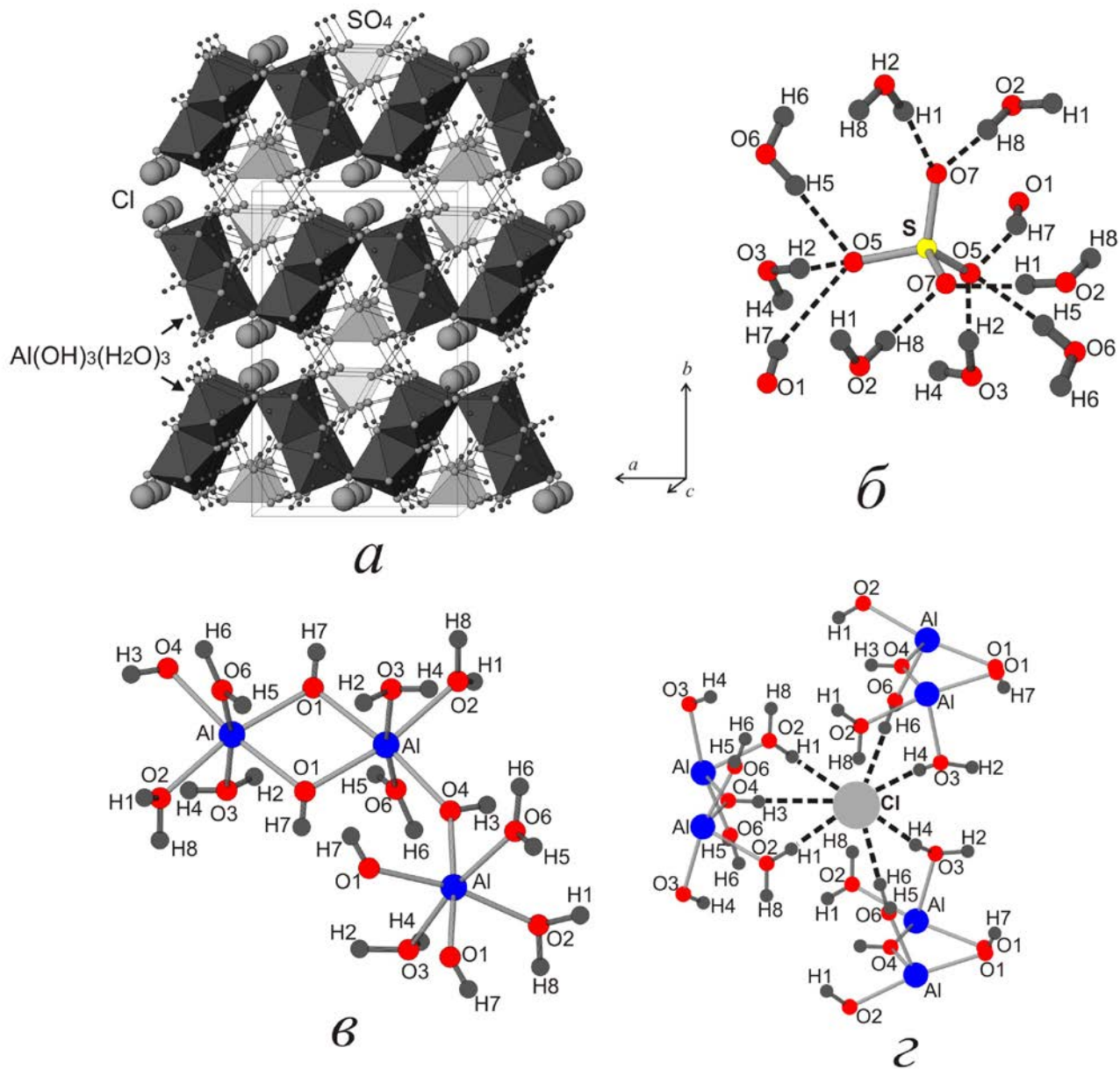


Рисунок 15. Кристаллическая структура вендидаита в проекции на плоскость (001) (а), изображение объединения SO_4 тетраэдра с молекулами воды и ОН группами (б), объединение AlO_6 октаэдров по общему ребру (в) и координация иона Cl в структуре минерала (z).

Кристалл, отобранный для съемки, был изучен на дифрактометре Bruker APEX Duo в Ресурсном центре рентгенодифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета (детектор на расстоянии 4 см). Более полусферы дифракционных данных было собрано с помощью MoK α -излучения и сканирования по ω с шагом 0,5 ° и 60 – секундной экспозиции. Данные были проинтегрированы в программе APEX2. Поправка на поглощение вводилась полуэмпирическим методом. Структура была решена прямыми методами и уточнена в комплексе программ SHELXTL. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в таблице 18, координаты атомов - в таблице 19, и параметры атомных смещений - в таблице 20. Таблица 21 содержит основные длины связей, в том числе описание геометрии системы водородных связей в структуре каттиита.

Таблица 18. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры вендидаита.

Кристаллографические параметры	
Температура	296 К
Излучение и длина волны	MoK α , 0.71073 Å
Сингония	monoclinic
Пространственная группа	C2/c
Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å), β (°)	11.9246(16), 16.134(2), 7.4573(9), 125.815(2)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	1163.4(3)
Z	8
$D_{\text{выч}}$ (г/см ³ ; из структурных данных)	1.967
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	0.722
Размеры кристалла (мм ³)	0.12×0.10×0.02
Сбор данных	
Диапазон углов Θ	2.46 - 36.50°
Диапазон значений h, k, l	-17→ 19, -26→ 26, -10→ 12
Всего рефлексов	9817
Всего независимых рефлексов (R_{int})	2831 (0.052)
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma(F)$	2034
Параметры уточнения структуры	
Метод уточнения	Full-matrix least-squares on F^2
Коэффициенты весовой схемы a, b	0.0579, 0
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	2831/0/111
$R_1 [F > 4\sigma(F)]$, $wR_2 [F > 4\sigma(F)]$,	0.0437, 0.0972
R_1 , wR_2 (по всем данным)	0.0718, 0.1111
S	1.024
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, e Å ⁻³	0.875, -0.574

Таблица 19. Координаты и изотропные параметры смещения атомов (\AA^2) в кристаллической структуре вендидаита.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}
S	0	0.10237(3)	$\frac{1}{4}$	0.01429(11)
Al	0.31915(4)	-0.17116(3)	0.60126(7)	0.01191(11)
Cl	$\frac{1}{2}$	0.06935(3)	$\frac{3}{4}$	0.02098(13)
O1	0.35676(12)	-0.27909(7)	0.5655(2)	0.0148(2)
Ow2	0.24890(13)	-0.06937(7)	0.6279(2)	0.0175(2)
Ow3	0.34579(14)	-0.19724(8)	0.8792(2)	0.0208(2)
O4	$\frac{1}{2}$	-0.13153(1)	$\frac{3}{4}$	0.0156(3)
O5	0.03589(13)	0.15476(8)	0.4400(2)	0.0234(3)
Ow6	0.28253(14)	-0.12493(8)	0.3328(2)	0.0202(2)
O7	0.11995(14)	0.05040(8)	0.3153(2)	0.0258(3)
H1	0.208(3)	-0.0315(19)	0.517(5)	0.055(9)
H2	0.388(3)	-0.2496(16)	0.948(5)	0.044(8)
H3	$\frac{1}{2}$	-0.084(2)	$\frac{3}{4}$	0.028(9)
H4	0.393(3)	-0.1671(19)	0.970(5)	0.054(9)
H5	0.201(3)	-0.1262(16)	0.206(4)	0.045(8)
H6	0.349(3)	-0.110(2)	0.321(5)	0.071(11)
H7	0.414(3)	-0.2935(19)	0.573(5)	0.058(10)
H8	0.207(3)	-0.069(2)	0.684(5)	0.065(10)

Таблица 20. Анизотропные параметры смещения атомов

(\AA^2 ; кроме атомов водорода) в кристаллической структуре вендидаита.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	0.0134(2)	0.0174(2)	0.0127(2)	0	0.00799(19)	0
Al	0.0101(2)	0.01417(19)	0.0116(2)	-0.00004(15)	0.00643(17)	-0.00024(14)
Cl	0.0224(3)	0.0212(2)	0.0231(3)	0	0.0154(2)	0
OH1	0.0108(5)	0.0166(5)	0.0176(5)	-0.0012(4)	0.0086(4)	0.0004(4)
Ow2	0.0201(6)	0.0173(5)	0.0201(5)	0.0028(4)	0.0145(5)	0.0039(4)
Ow3	0.0266(7)	0.0194(5)	0.0154(5)	0.0004(4)	0.0117(5)	-0.0007(5)
OH4	0.0122(7)	0.0138(6)	0.0185(7)	0	0.0077(6)	0
O5	0.0224(6)	0.0274(6)	0.0178(5)	-0.0082(5)	0.0104(5)	-0.0039(5)
Ow6	0.0159(5)	0.0314(6)	0.0132(5)	0.0031(4)	0.0084(4)	-0.0028(5)
O7	0.0262(7)	0.0313(6)	0.0291(7)	0.0138(5)	0.0213(6)	0.0133(5)

Таблица 21. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре вендидаита

S-O7	1.4737(13) 2x	Al-OH1	1.8559(12)		
S-O5	1.4820(13) 2x	Al-OH4	1.8682(7)		
<S - O>	1.477	Al-OH1	1.8810(12)		
Cl-Ow3	3.0552(14) 2x	Al-Ow2	1.9061(13)		
Cl-Ow6	3.1282(14)2x	Al-Ow6	1.9315(13)		
<Cl - O>	3.091	Al-Ow3	1.9502(14)		
		<Cl - O>	1.857		

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
O1-H7	0.690	2.343	155.72	2.986	O5
Ow2-H1	0.909	1.804	173.06	2.709	O7
Ow2-H8	0.816	1.823	171.07	2.632	O7
Ow3-H2	0.963	1.737	176.59	2.699	O5
Ow3-H4	0.752	2.315	168.38	3.055	Cl
O4-H3	0.767	2.474	180.00	3.241	Cl
Ow6-H5	0.876	1.856	166.85	2.716	O5
Ow6-H6	0.881	2.251	173.63	3.128	Cl

D = донор; **A** = акцептор

2.3. Кристаллическая структура стеклита $KAl(SO_4)_2$ – нового минерала из вулканических эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка)

Тригональный сульфат калия и алюминия $KAl(SO_4)_2$ давно и хорошо известен как синтетическое соединение под названием «жженые квасцы» или «безводные квасцы». Он широко применяется в различных областях химической промышленности, в медицине, как косметическое средство. Кристаллическая структура этого тригонального сульфата решена более 40 лет назад (*Manoli e. a.*, 1970).

В природе аналогичная фаза впервые была зафиксирована в вулканических эксгальциях на современном лавовом куполе Шовашинзан, Хоккайдо, Япония (*Mizutani*, 1962). Позже она отмечалась в возгонах фумарол двух активных вулканов Центральной Америки – Исалько в Сальвадоре и Сантьягито в Гватемале (*Stoiber, Rose*, 1974). В качестве минералоподобной фазы это соединение было кратко охарактеризовано в составе высокотемпературных продуктов угольных пожаров на антрацитовых месторождениях Восточной Пенсильвании, США (*Lapham e. a.*, 1980). В 1991 году ту же фазу обнаружил Б.В. Чесноков в подобной обстановке на горелом терриконе шахты № 47 в Копейске на Южном Урале. По данным качественного электронно-зондового анализа и порошковой рентгенограмме было установлено, что это аналог синтетического тригонального $KAl(SO_4)_2$. Для копейского образца были также определены показатели преломления, получен КР-спектр, изучены некоторые другие физические, а также химические свойства. Б.В. Чесноков с соавторами назвали эту фазу стеклитом, от русского слова «стекло», поскольку ее бесцветные прозрачные хрупкие пластинчатые кристаллы очень похожи на тонкие стеклянные пластинки. Температурный интервал формирования *стеклита* оценен как 600–750°C (*Чесноков и др.*, 1995).

Мы сочли наиболее правильным сохранить название стеклит в знак уважения к авторам первого детального описания, выполненного на техногенном материале.

Стеклит найден в возгонах фумаролы Ядовитая на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) 1975-76 гг. Шлаковые конуса БТТИ, возникшие к югу от вулкана Плоский Толбачик (*Большое...*, 1984), по сей день проявляют значительную фумарольную активность. В их верхних частях наблюдаются выходы газов с температурой до 480°C (данные на 2010 г). Характеристика эксгаляционных минералов Толбачика дана в целом ряде работ, в первую очередь у Л.П. Вергасовой с соавторами, многие годы посвятивших исследованию этих объектов и открывших здесь почти 30 новых минералов. Базовые данные по минералогии и генетическим особенностям фумарольных сублиматов Толбачика собраны в обзорной статье (*Вергасова, Филатов, 1993*).

Образцы со стеклитом собраны в 2008–2010 гг. Этот минерал в небольшом количестве присутствует в составе существенно сульфатных корок толщиной от 1 мм до 2 см, а иногда и более, покрывающих одну из стенок полости фумаролы. Главный минерал этих корок – эвхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ ярко-зеленого до густо-зеленого цвета. Поверхность его агрегатов сложена щетками таблитчатых или субизометричных кристаллов разной степени совершенства, на которые нарастают эпитаксические каймы или же самостоятельные ярко-зеленые пластинчатые кристаллы, химически и структурно родственного эвхлорину федотовита $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$. В основании этих корок обычно присутствует бесцветный или бледно-коричневатый халькокианит CuSO_4 , легко изменяющийся при комнатных условиях в халькантит. В ассоциации с федотовитом отмечены единичные кристаллы камчаткита $\text{KCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}$ и атласовита $\text{KCu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$. Среди эвхлорина встречаются гнезда (до 10 см и даже более) темно-зеленых до почти черных игольчатых кристаллов

алюмоключевскита $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$, с которыми тесно связаны обособления стеклита, а также бесцветные октаэдрические кристаллы, округлые индивиды и зернистые агрегаты лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$.

Индивиды стеклита зачастую в разной степени расщеплены, иногда напоминают открытую книгу. Они собраны в ажурные агрегаты неправильной, реже сферической формы (Рис. 16). Эмпирическая формула стеклита, рассчитанная на восемь атомов кислорода, такова: $(K_{0.997}Na_{0.008}Ca_{0.004})_{\Sigma 1.009}(Al_{0.925}Fe^{3+}_{0.066}Mg_{0.003}Mn_{0.001})_{\Sigma 0.995}S_{2.001}O_8$.

Упрощенная формула: $KAl(SO_4)_2$, отвечающие ей содержания компонентов: K_2O 18.24, Al_2O_3 19.74, SO_3 62.02 сумма 100.00 мас. %.

Порошковая рентгенограмма стеклита с Толбачика получена методом Гандольфи на монокристалльном дифрактометре STOE IPDS II (MoK α -излучение, расстояние от образца до IP-детектора 200 мм). По ней наш минерал весьма близок к стеклиту из Копейска (Чесноков и др., 1995) и синтетическому $KAl(SO_4)_2$ (ICDD 74-0082). Рассчитанные из порошкограммы параметры гексагональной (тригональной) ячейки: $a = 4.728(3)$, $c = 8.001(6)$ Å, $V = 154.9(3)$ Å³.

Монокристалльное рентгеновское исследование толбачинского стеклита выполнено на дифрактометре Bruker SMART APEX CCD. Минерал тригональный, пространственная группа $P321$, $a = 4.7281(3)$, $c = 7.9936(5)$ Å, $V = 154.76(17)$ Å³, $Z = 1$. Изученный кристалл оказался микросдвойникованным. Учет матрицы двойникования по плоскости (001) [100/ 010/00-1] привел к понижению величины R-фактора с 22 до 7.3%. Структура толбачинского стеклита решена прямыми методами и уточнена на базе 408 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в таблице 22, а координаты, тепловые параметры атомов и длины связей – в таблицах 23 и 24 соответственно.

В структуре стеклита катион Al^{3+} имеет шестерную координацию из атомов кислорода; координационный полиэдр можно представить в виде

переходной формы от тригональной призмы к октаэдру. Угол поворота верхнего треугольного основания относительно нижнего составляет около 10° (в тригональной призме – 0° , в октаэдре – 30°). Найденная из структурных данных заселенность позиции Al составляет $\text{Al}_{0.89(3)}\text{Fe}_{0.11(3)}$, что коррелирует с данными электронно-зондового анализа. Атомы S находятся в тетраэдрической координации из атомов кислорода со средней длиной связи 1.471 \AA , что вполне согласуется со средней величиной 1.473 \AA , рассчитанной для природных сульфатов в работе (Hawthorne *e. a.*, 2000). При этом связи S-O2 для мостиковых атомов O(2), связывающих сульфатные тетраэдры с полиэдрами AlO_6 (1.479 \AA), заметно короче, чем связи S-O1 для концевых атомов O1 (1.448 \AA). Один симметрично независимый атом калия окружен двенадцатью атомами кислорода, образуя координационный многогранник, который можно описать как искаженный кубооктаэдр (рис. 17в, з).

В структурном отношении стеклит – природный аналог синтетического $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, изученного Дж.М. Маноли с соавторами (Manoli *e. a.*, 1970). В структуре минерала (Рис. 17а) тетраэдры SO_4 сочленены мостиковыми атомами кислорода O2 с полиэдрами AlO_6 , образуя двумерные слои ${}^2_\infty[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$, параллельные плоскости (001) (рис. 17б). Анионные слои соединяются между собой через катионы K^+ , располагающиеся в межслоевом пространстве. Отметим, что структурная разупорядоченность, выраженная в развороте полиэдров AlO_6 соседних слоев, зафиксированная для синтетического $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ Д.В. Уэстом с соавторами (West *e. a.*, 2008), у толбачинского стеклита не обнаружена.

Топология алюмосульфатного слоя в стеклите может быть описана при помощи двумерного графа, изображенного на рисунке 17д (черные и белые вершины символизируют, соответственно, полиэдры Al и S). По своей топологии слой $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$ в структуре стеклита идентичен слоям $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ у явапайита $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ (Graeber, Rosenzweig, 1971; Anthony *e. a.*, 1972) и $[\text{Mg}(\text{PO}_4)_2]$ у брайанита $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Mg}(\text{PO}_4)_2]$ (Alkemper, Fuess, 1998).

Анионными слоями такой топологии, но разного состава, обладает также большая группа синтетических соединений (*Krivovichev*, 2008).

Б.В. Чесноков с соавторами (1995), базируясь на порошковых рентгеновских данных, указали на изоструктурность двух минералов из горелых отвалов Копейска: стеклита и годовиковита $(\text{NH}_4)(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{SO}_4)_2$ (*Щербакова и др.*, 1988). Несмотря на то, что кристаллическая структура последнего до сих пор не изучена, этот вывод не вызывает сомнений: судя по стехиометрии и порошкограммам, годовиковит и его синтетический аналог без железа $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ (ICDD 23-0001) изоструктурны стеклиту.

Таблица 22. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры стеклита.

Кристаллографические параметры	
Температура	293 К
Излучение и длина волны	MoK α , 0.71073 Å
Сингония	тригональная
Пространственная группа	<i>P</i> 312
Параметры элементарной ячейки <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	4.7281(3), 7.9936(5)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	154.76(2)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> _{выч} (г/см ³ ; из структурных данных)	2.805
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	1.914
Размеры кристалла (мм ³)	0.10×0.10×0.02
Сбор данных	
Диапазон углов σ	2.55 - 35.86°
Диапазон значений <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	- 6→ 7, - 6→ 7, - 9→ 12
Всего рефлексов	1135
Всего независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	467 (0.115)
Независимых рефлексов с <i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)	408
Параметры уточнения структуры	
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Коэффициенты весовой схемы <i>a</i> , <i>b</i>	0.0739, 0.9254
Коэффициент экстинкции	0.09(5)
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	467/0/23
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)],	0.073, 0.192
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.079, 0.196
<i>S</i>	1.234
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, е Å ⁻³	1.392, -2.060

Таблица 23. Координаты и эквивалентные параметры смещений атомов (U_{eq} , Å²) в структуре стеклита с Толбачика.

Атом	x	y	z	U_{eq}
Al*	0	0	0	0.0082(11)
S	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.7963(3)	0.0085(5)
K	0	0	$\frac{1}{2}$	0.0225(8)
O(1)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.6152(10)	0.0178(14)
O(2)	0.3487(11)	0.2782(12)	0.8592(7)	0.0138(10)

* Заселенность позиции – Al_{0.89(3)}Fe_{0.11(3)}

Таблица 24. Межатомные расстояния в структуре стеклита.

K1 - O1	2.881(3) 6x		
K1 - O2	3.881(5) 6x	S1 - O1	1.448(8)
<K-O>	3.381	S1 - O2	1.479(5) 3x
		<S-O>	1.463
Al1 - O2	1.883(5) 6x		
<Al-O>	1.883		

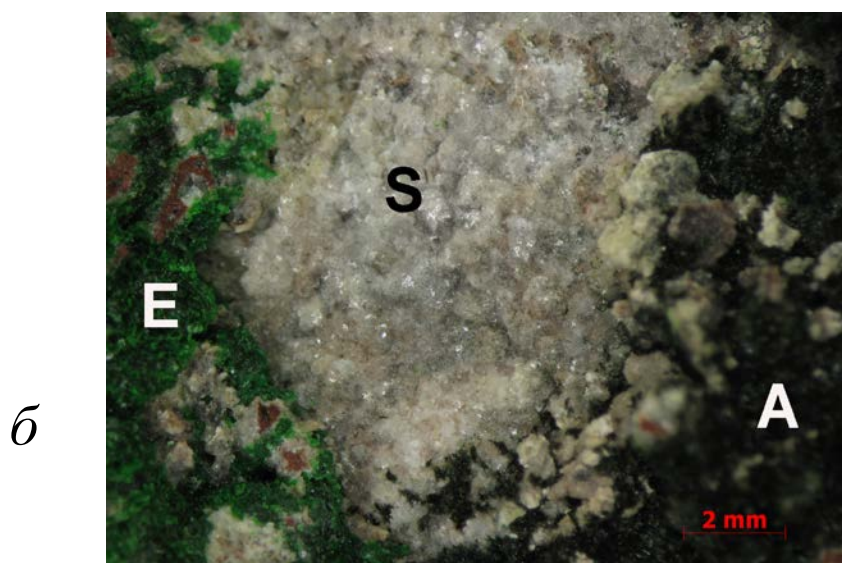


Рисунок 16. Агрегаты стеклита на вулканическом шлаке (фумарола Ядовитая, Толбачик): *a* – сросток сферолитов, *б* – кристаллическая корочка. S – стеклит, A – алюмоключевскит, E – эвхлорин. Фото: И.В. Пеков и А.В. Касаткин.

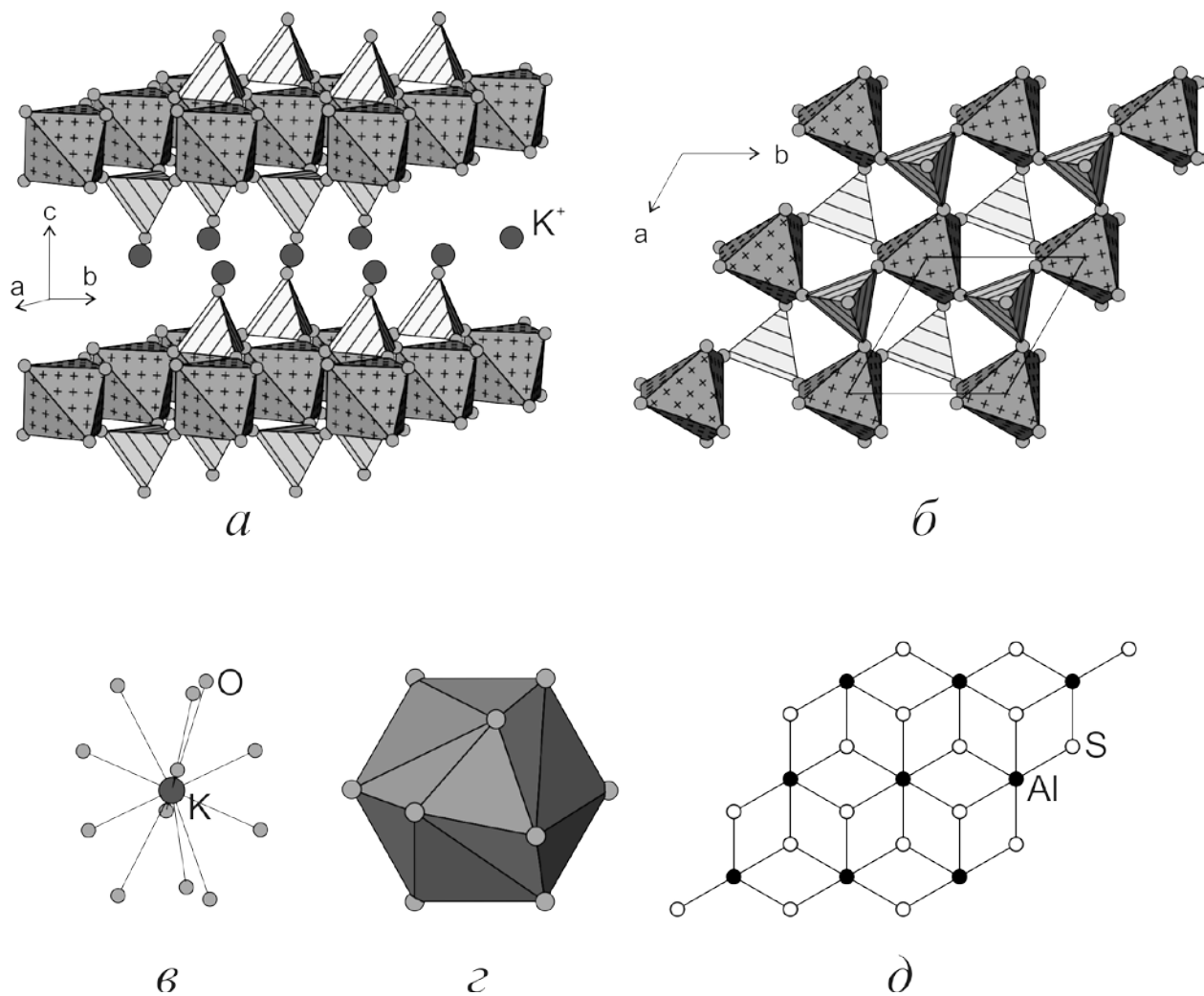


Рисунок 17. Общий вид кристаллической структуры стеклита с Толбачика (а), строение слоя $2_{\infty}[(\text{Al,Fe})(\text{SO}_4)_2]$ (б), координационный полиэдр атома К в шариковом (в) и полиэдрическом (г) изображениях, черно-белый граф, описывающий топологию объединения координационных полиэдров Al и S (д). Координационные полиэдры Al размечены крестиками, тетраэдры SO_4 разлинованы.

ГЛАВА 3. Синтез и кристаллохимия ряда фосфатов со смешанными анионными радикалами (новые соединения).

3.1. Эксперименты в системах $A_2O - CuO - P_2O_5$ (A = щелочной металл)

Эксперименты по моделированию процессов минералообразования с последующим изучением образующихся соединений позволяют выявить и проанализировать закономерности природного кристаллогенезиса, а работы по синтезу способствуют поиску новых соединений с интересными свойствами. Синтез кристаллов проводился в условиях высоких температур ($650\text{ t}^\circ\text{C}$) в смеси реактивов, взятых в различных соотношениях исходных компонентов рассматриваемой системы. Полученные кристаллы были изучены методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа и методом инфракрасной спектроскопии.

Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях представляет интерес для исследования природных процессов. Для моделирования процессов минералообразования необходимо создать искусственные условия, близкие по своим физико-химическим параметрам к природным. Образование минералов в земной коре, очевидно, отвечает более сложным химическим реакциям, чем наблюдаемые в лабораторных условиях. Например, вследствие широкого развития процессов изоморфизма, например, природные минералы по химическому составу часто значительно сложнее своих синтетических аналогов. Несмотря на некоторое упрощение природной системы, в лабораторных условиях, экспериментальные данные позволяют моделировать физико-химическую обстановку минералообразования. Благодаря возможностям современной аппаратуры, синтез минералов можно проводить в более широком (в сравнении с природным) интервале физико-химических параметров. В настоящей работе внимание гидротермальному синтезу не уделяется, в связи с тем что на ранних

этапах работы ряд проведенных синтезов показал, что условия гидротермальных синтезов приводит к кристаллизации синтетических фаз аналогов минералов либетенита, оливенита, луджибаита, корнетита. По кристаллохимии изученных минералов очевидна сложность вхождения катионов щелочных металлов в структуру, в силу скомпенсированности смешенного анионного радикала зарядами переходных металлов.

Особый интерес представляет выращивание монокристаллов в высокотемпературных условиях. Возможность варьировать скорость остывания позволяет контролировать температуру и подбирать наиболее подходящие условия для кристаллизации заданных фаз. При резком остывании (закалке) в расплаве образуется множество центров зародышеобразования и такое же количество кристаллов. Для получения кристаллов с размерами, подходящими для проведения монокристаллической съёмки и рентгеноструктурного эксперимента, необходимо задержать точку температуры синтеза, в которой фиксируется рост кристаллов и останавливается процесс зародышеобразования.

Для выполнения поставленной задачи нами была освоена методика проведения синтезов:

- метод кристаллизации при высоких температурах в керамических тиглях (5 мл);
- гидротермальный синтез в тефлоновых реакционных емкостях автоклавов (20 мл).

Всего было проведено 25 гидротермальных синтезов и 60 синтезов высокотемпературных (твердофазных) в системе $A_2O - BO - P_2O_5$ ($A = Na, K, Rb, Cs; B = Cu, Zn, Co$). Лабораторные данные весовых долей исходных компонентов приводятся в таблице 25. Соотношение стехиометрических коэффициентов подбиралось экспериментально, так же как и температура синтеза. В таблице экспериментов (табл. 26) описаны исходные условия соотношений компонентов при удачных синтезах (выделенно цветом), а также те, которые не привели к образованию кристаллических фаз.

Полученные кристаллографические данные синтетических соединений приведены в таблице 27.

При проведении гидротермального синтеза использовались автоклавы, внутренняя тефлоновая камера которых имеет объём 25 мл (Рис. 18а). Синтезы в автоклавах проводились при температуре 220°C в течении 5 дней. При высокотемпературных безводных синтезах, реакционная смесь засыпалась в керамические тигли (Рис. 18б) и помещалась в печь. Печь нагревали до 650°C, и температуру выдерживали в течении 8 часов, после чего печь остывала с шагом 25° С/ч. После полного остывания содержимое тигля помещалось на предметное стекло. Выбранные монокристаллы наклеивались на стеклянную нить и помещались на стандартный держатель диаметром 7 мм.



Рисунок 18. Стальные автоклавы с тефлоновой внутренней камерой (а),
керамические тигли объемом 3, 5, 10 мл (б).

Таблица 25. Лабораторные данные по синтезам в системе

$A_2O - BO - P_2O_5$, где $A = Na, K, Rb, Cs$; $B = Cu, Zn, Co$

и n - стехиометрический коэффициент.

Исходные вещества	n x 1	n x 2	n x 3	n x 4
CsNO₃	0.194	0.389	0.584	0.779
Zn(NO₃)₂	0.093	0.186	0.279	0.372
(NH₄)₄P₂O₇	0.246	0.492	0.738	0.984
Cu(NO₃)₂	0.195	0.390	0.585	0.780
RbNO₃	0.147	0.294	0.441	0.588
*Co	0.128	0.256	0.384	0.512
HPO₃	0.080	0.160	0.240	0.320

* $Co \cdot (CoCO_3 \cdot nCo(OH)_2 \cdot mH_2O)$

Таблица 26. Экспериментальные данные значений исходных КОМПОНЕНТОВ.

№ экспери мента	Исходные вещества и стехиометрия	Mr	m(г) расч				
					(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ CsNO ₃	246 195 188	0.492 0.390 0.564
					Cs:Cu:P= 2 : 3 : 2		
5_22	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CsNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cs:Cu:P= 3 : 3 : 2	246 195 188	0.492 0.585 0.564	8_34	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Rb:Cu:P= 1 : 3 : 3	246 188 147.5	0.738 0.564 0.147
6_31	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ RbNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Rb:Cu:P =3 : 3 : 2	246 188 147. 5	0.492 0.564 0.442		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Rb:Cu:P= 1 : 3 : 1	246 188 147.5	0.246 0.564 0.147
	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CsNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cs:Cu:P= 3 : 3 : 2	246 195 188	0.492 0.585 0.564	10_34	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Rb:Cu:P= 4 : 3 : 3	246 188 147.5	0.738 0.564 0.585
	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CsNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cs:Cu:P = 1 : 3 : 2	246 188 195	0.492 0.564 0.195		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CsNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cs:Cu:P= 1 : 3 : 1	246 195 188	0.246 0.195 0.564
	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CsNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cs:Cu:P = 1 : 3 : 1	246 188 195	0.246 0.564 0.195	5_38	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CsNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cs:Cu:P= 1 : 1 : 1	246 195 188	0.246 0.195 0.188
	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ RbNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Rb:Cu:P = 3 : 2 : 2	246 188 147. 5	0.492 0.376 0.442		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CsNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cs:Cu:P= 3 : 2 : 2	246 195 188	0.492 0.585 0.376
13_37	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cs(NO ₃) NaOH Cu(NO ₃) ₂ Na:Cs:Cu:P= 1 : 1 : 3 : 4	246 195 188 40	0.984 0.195 0.564 0.040		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ CsNO ₃ Cs:Cu:P= 1 : 2 : 1	246 188 195	0.246 0.376 0.195
1_17	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ CsNO ₃	246 188 195	0.246 0.390 0.100		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ CsNO ₃	246 188 195	0.738 0.564 0.195

Таблица 26. (продолжение)

	Cs:Cu:P= 3 : 3 : 2				Cs:Cu:P= 1 : 3 : 3		
2_19	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ CuO CsCO ₃ Cs:Cu:P = 3 : 3 : 2	246 80 205	0.492 0.240 0.605	7_31	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ KOH K:Cu:P= 3 : 3 : 2	246 188 56	0.492 0.564 0.168
3_20	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ CsNO ₃ Cs:Cu:P= 3 : 3 : 2	246 188 195	0.492 0.564 0.585		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Rb:Cu:P= 3 : 3 : 2	246 188 147.5	0.492 0.564 0.442
4_21	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ CsNO ₃ Cs:Cu:P= 3 : 1 : 2	246 188 195	0.492 0.188 0.585		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Rb:Cu:P = 2 : 3 : 2	246 188 147.5	0.492 0.564 0.295
1.1	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ ZnNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Zn:Cu:Rb:P= 1 : 2 : 2 : 4	246 93 195 147	0.984 0.093 0.390 0.294	2.2	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* ZnNO ₃ CsNO ₃ Co:Zn:Cs:P = 3 : 1 : 2 : 4	246 128 93 197	0.984 0.384 0.093 0.394
1.2	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ ZnNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Zn:Cu:Rb:P= 1 : 3 : 2 : 4	246 93 195 147	0.984 0.093 0.585 0.294	2.3	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* ZnNO ₃ CsNO ₃ Co:Zn:Cs:P = 2 : 2 : 4 : 3	246 128 93 197	0.738 0.256 0.186 0.788
1.3	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ ZnNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Zn:Cu:Rb:P= 1 : 2 : 4 : 3	246 93 195 147	0.738 0.0.93 0.390 0.588	2.4	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* ZnNO ₃ CsNO ₃ Co:Zn:Cs:P = 4 : 3 : 2 : 3	246 128 93 197	0.984 0.512 0.279 0.394
1.4	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ ZnNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Zn:Cu:Rb:P= 3 : 4 : 2 : 3	246 93 195 147	0.738 0.279 0.780 0.294	2.5	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* ZnNO ₃ CsNO ₃ Co:Zn:Cs:P = 1 : 2 : 3 : 3	246 128 93 197	0.738 0.128 0.186 0.591
1.5	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ ZnNO ₃ Cu(NO ₃) ₂ RbNO ₃ Zn:Cu:Rb:P= 2 : 1 : 3 : 3	246 93 195 147	0.738 0.186 0.195 0.441	3.1	HPO ₃ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P =	80 128 40 197	0.320 0.256 0.040 0.394

Таблица 26. (продолжение)

					2 : 1 : 2 : 4		
2.1	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* ZnNO ₃ CsNO ₃ Co:Zn:Cs:P= 3 : 2 : 2 : 4	246 128 93 197	0.984 0.384 0.186 0.394	3.2	HPO ₃ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P= 3 : 2 : 2 : 4	80 128 40 197	0.320 0.384 0.080 0.394
3.3	HPO ₃ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P= 3 : 3 : 1 : 4	80 128 40 197	0.320 0.384 0.120 0.197	3.2.2	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P= 3 : 2 : 2 : 4	246 128 40 197	0.984 0.384 0.080 0.394
3.4	HPO ₃ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P= 2 : 3 : 2 : 3	80 128 40 197	0.240 0.256 0.120 0.394	3.3.2	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P= 3 : 1 : 4 : 3	246 128 40 197	0.738 0.384 0.040 0.788
3.1.2	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P= 2 : 1 : 2 : 4	246 128 40 197	0.984 0.256 0.040 0.394	3.4.2	(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ Co* NaOH CsNO ₃ Co:Na:Cs:P= 2 : 3 : 2 : 3	246 128 40 197	0.738 0.256 0.120 0.394

* Co• (CoCo₃•nCo(OH)₂•mH₂O)

Примечание: Цветом выделены синтезы и стехиометрические коэффициенты, в которых получены соединения нового состава и строения.

Время синтеза 8 часов, температура синтеза t 650 °C

Таблица 27. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур новых соединений описанных в работе.

Соединение	CsNaCo(P ₂ O ₇)	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)
<i>V</i> (Å ³)	734.2(3)	2496.4(2)	756.51	792.58	1064.1(4)	422.58(15)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> *	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>Pm</i> <i>cn</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Pm</i> 2 ₁ <i>n</i>
Излучение	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
Кол-во отражений	1971	6749	1654	713	3416	3661
Кол-во нез. отражений	1460	5459	1502	487	782	1191
<i>Z</i>	4	7	1	2	8	4
Размер кристалла (мм)	0.30×0.40×0.25	0.60×0.15×0.10	0.40×0.25×0.10	0.20×0.40×0.15	0.30×0.50×0.50	0.20×0.40×0.15
Область съемки	58.38	58.52	58.53	58.54	58.58	58.54
2θ _{max} (°)						
<i>R</i>₁	0.0393	0.0748	0.0660	0.0632	0.1164	0.0958
<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

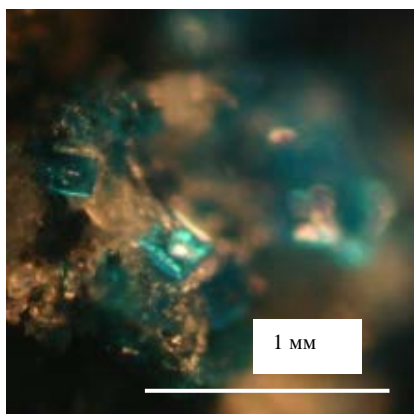
*β = 90.718(18)

3.2. Синтез и кристаллическая структура двух полиморфных модификаций CsCuPO₄

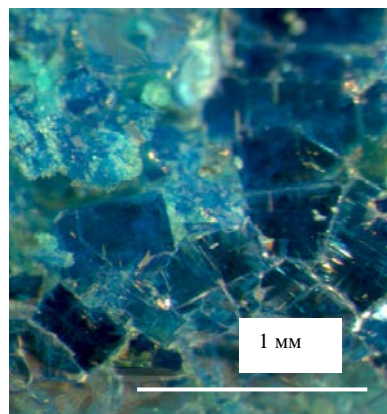
Кристаллы α - и β -CsCuPO₄ были получены методом высокотемпературных реакций CsNO₃, Cu(NO₃)₂, и (NH₄)₄P₂O₇ со стехиометрией шихты 3 : 3 : 2 и 1 : 1 : 1 для α - и β – фаз, соответственно. Перетертые порошки этих соединений прокаливали при 650°C в керамическом тигле, после чего в течение суток охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения с шагом 25 °C в час, на дне тигля были обнаружены синие пластинчатые кристаллы α -CsCuPO₄ и зеленые игольчатые кристаллы β -CsCuPO₄.

Кристаллы α -фазы неустойчивы и разлагаются на воздухе в течение суток. Кристаллы, отобранные для проведения рентгеноструктурного эксперимента (рис. 19 а,б). были установлены на дифрактометр STOE IPDS II, оснащенный рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image Plate). Съемка проводилась с использованием MoK α излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), шагом сканирования 2° по оси ω и с экспозицией 3 - 5 минут на снимок. Поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристалла. Параметры элементарной ячейки и матрицы ориентации уточнялись по всему массиву отражений. Расчеты структур проводились в программном комплексе SHELX-97 (Sheldrick, 1997). Высокие значения R-факторов 0.116 и 0.096 для α - и β - фаз, соответственно, объясняются неустойчивостью и низким качеством полученных кристаллов. Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в таблице 28, итоговые координаты атомов - в таблицах 29 и 30, длины связей - в таблицах 31 и 32 для α - и β - CsCuPO₄, соответственно.

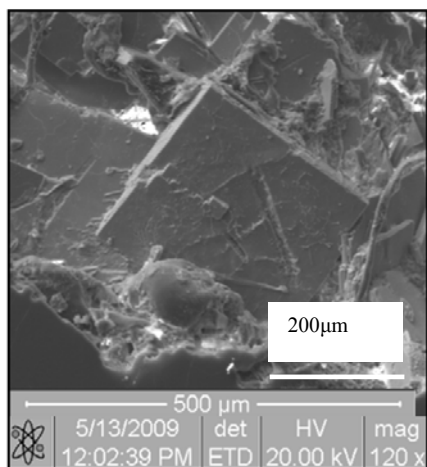
Качественный анализ проведен на электронном микроскопе Quanta200 3D (FEI, Голландия), микронзондовый анализ выполняли на микроанализаторе EDAX (США) при ускоряющем напряжении 20.20 kV. Получены фотографии сканирования поверхности кристаллов (Рис. 19 в,г).



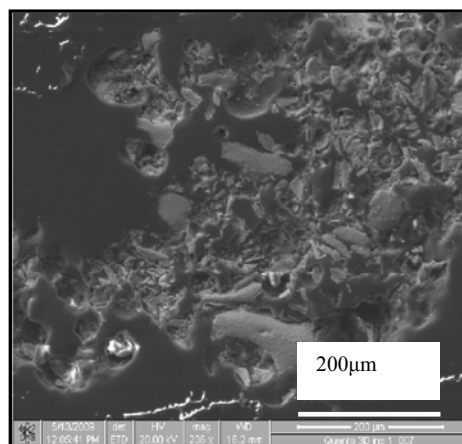
a



б



в



г

Рисунок 19. Кристаллы α - CsCuPO_4 (*a*) и β - CsCuPO_4 (*б*); снимок в растровом электронном микроскопе (*в*) и (*г*) для α - и β - CsCuPO_4 соответственно.

Таблица 28. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур полиморфных модификаций CsCuPO₄.

Характеристика	α -CsCuPO ₄	β -CsCuPO ₄
a (Å)	7.0175(11)	5.3362 (9)
b (Å)	6.8493(14)	8.8712 (2)
c (Å)	22.1381(15)	8.9267 (18)
V (Å ³)	1064.1(4)	422.58(15)
Пространственная группа	<i>Cmcm</i>	<i>Pm2₁n</i>
Излучение	MoK α	MoK α
Кол-во отражений	3416	3661
Кол-во независимых отражений	782	1191
Кол-во независимых отражений с $[F_o] \geq 4\sigma_F$	554	815
Z	8	4
Размер кристалла (мм)	0.30×0.15×0.05	0.20×0.40×0.15
Область съемки $2\theta_{\max}$ (°)	58.58	58.54
R_1	0.1164	0.0958
wR_2	0.2416	0.1485
S	1.094	1.098

Таблица 29. Координаты и тепловые параметры атомов (\AA^2) в кристаллической структуре α -CsCuPO₄.

<i>Атом</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₂₃</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₁₂</i>
Cs	0	0.0377(3)	0.15689(9)	0.0384(7)	0.0381(11)	0.0327(9)	0.0442(11)	-0.0004(7)	0	0
Cu	¼	¼	0	0.0276(8)	0.0234(16)	0.0246(14)	0.0349(16)	-0.0024(12)	-0.0016(15)	0.0027(13)
P	0	0.5218(10)	0.0826(3)	0.0260(13)	0.021(3)	0.022(3)	0.035(3)	0.000(3)	0	0
O1	0	0.577(3)	0.1465(10)	0.037(5)	0.027(11)	0.038(11)	0.046(13)	-0.013(9)	0	0
O2	0.183(2)	0.405(2)	0.0686(6)	0.033(3)	0.032(7)	0.022(6)	0.045(8)	-0.007(5)	-0.005(6)	0.009(5)
O3	0	0.705(3)	0.0386(9)	0.029(4)	0.019(9)	0.030(10)	0.038(10)	0.005(7)	0	0

Таблица 30. Координаты и тепловые параметры атомов (\AA^2) в кристаллической структуре $\beta\text{-CsCuPO}_4$.

Атом	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0	0.1204(4)	0.7351(4)	0.0668(12)	0.0617(18)	0.083(3)	0.0557(18)	0.0206(19)	0	0
Cs2	0	0.2675(2)	0.2357(3)	0.0487(9)	0.0443(12)	0.0501(14)	0.0516(16)	0.0060(15)	0	0
Cu1	0	0.5194(8)	0.5914(8)	0.0573(18)	0.063(4)	0.050(4)	0.058(4)	-0.008(3)	0	0
Cu2	$\frac{1}{2}$	0.3562(6)	0.9176(6)	0.0458(15)	0.048(3)	0.050(3)	0.038(3)	-0.008(2)	0	0
P1	0	0.5390(9)	0.9290(15)	0.037(2)	0.026(4)	0.024(4)	0.060(6)	-0.011(4)	0	0
P2	$\frac{1}{2}$	0.3585(11)	0.5526(14)	0.043(3)	0.041(5)	0.039(5)	0.049(6)	-0.017(5)	0	0
O1	0.273(4)	0.416(2)	0.462(2)	0.058(5)						
O2	0	0.606(3)	0.769(3)	0.044(6)						
O3	-0.260(3)	0.495(4)	0.984(4)	0.106(9)						
O4	$\frac{1}{2}$	0.1858(16)	0.567(4)	0.073(9)						
O5	$\frac{1}{2}$	0.427(4)	0.711(2)	0.075(9)						
O6	0	0.681(5)	0.030(7)	0.18(3)						

Таблица 31. Межатомные расстояния (Å) в структуре α -CsCuPO₄.

Связь	Длина	Связь	Длина
Cs - O2	3.098(15) ×2	P - O1	1.46(2)
Cs - O1	3.16(2)	P - O2	1.546(15) ×2
Cs - O2	3.436(16) ×2	P - O3	1.59(2)
Cs - O3	3.47(2)	< P - O >	1.532
< Cs - O >	3.291		
Cu - O2	1.911(14) ×2		
Cu - O3	1.976(9) ×2		
Cu - O2	2.848(16) ×2		
< Cu - O >	2.245		

Таблица 32. Межатомные расстояния (Å) в структуре β -CsCuPO₄.

Связь	Длина	Связь	Длина
Cs1 - O1	2.80(2) ×2	Cu2 - O6	1.63(3)
Cs1 - O3	3.03(3) ×2	Cu2 - O3	1.88(3) ×2
Cs1 - O4	3.116(19) ×2	Cu2 - O5	1.95(3)
Cs1 - O6	3.44(4) ×2	< Cu2 - O >	1.820
< Cs1 - O >	3.096		
		P1 - O3	1.519(10) ×2
Cs2 - O1	2.82(2) ×2	P1 - O6	1.544(10)
Cs2 - O2	3.028(13) ×2	P1 - O2	1.55(3)
Cs2 - O5	3.06(4)	< P1 - O >	1.537
Cs2 - O3	3.33(3) ×4		
Cs2 - O6	3.65(5) ×2	P2 - O4	1.537(10)
< Cs2 - O >	3.171	P2 - O5	1.540(10)
		P2 - O1	1.54(2) ×2
Cu1 - O2	1.76(3)	< P2 - O >	1.539
Cu1 - O4	2.04(3)		
Cu1 - O1	2.07(2) ×2		
< Cu1 - O >	1.956		

Основу структуры α -CsCuPO₄ образуют слои [CuPO₄]⁻, в которых плоские квадратные комплексы [CuO₄] связываются посредством тетраэдров [PO₄] (рис. 20).

Структура α -CsCuPO₄ содержит одну кристаллографически независимую позицию Cu, координированную четырьмя атомами кислорода, расположенными по вершинам искаженного квадрата (Cu – O = 1.911 – 1.976 Å), которая дополнена двумя длинными связями Cu – O₂ (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*). Искраженный (4+2)-октаэдр [Cu²⁺O₆] наблюдался в структурах многих минералов – в частности, в структуре брадачекита NaCu₄(AsO₄)₃ (*Кривовичев и др., 2001*).

В структуре β -CsCuPO₄ имеют место две кристаллографические позиции меди, тетраэдрически координированные четырьмя атомами кислорода. Такая координация нетипична для катионов Cu²⁺ и наблюдается только в отдельных структурах неорганических соединений. Через тетраэдры PO₄ группировки Cu₁O₄ и Cu₂O₄ объединяются в трехмерный каркас (рис. 21а), в полостях которого расположены ионы цезия. Топология тетраэдрического каркаса в структуре β -CsCuPO₄ может быть описана с использованием теории графического описания сложных гетерополиэдрических структур (*Krivovichev, 2005, 2009*) (рис. 21б). В рамках этого подхода координационные полиэдры заменяются вершинами графа, а наличие ребра между вершинами указывает на наличие общих мостиковых атомов между соответствующими полиэдрами.

Здесь черные и белые вершины символизируют тетраэдры CuO₄ и PO₄, соответственно. Основу графа составляют изогнутые ленты из 4-х членных циклов –Cu–P–Cu–P–, связанных между собой общими ребрами. Помимо связи внутри ленты, каждая вершина также связывается отдельным ребром с

вершиной из соседней ленты. Подобная топология каркаса характерна для цеолитов, получивших аббревиатуру ABW (*Baerlocher e. a.*, **20070** – в частности, для алюмосиликатов $\text{Li}[\text{AlSiO}_4](\text{H}_2\text{O})$ (*Kerr e. a.*, 1974), $\text{Rb}(\text{AlSiO}_4)$ [*Klaska, Jarchow*, **1975**] и $\text{Tl}(\text{AlSiO}_4)$ (*Krogh Andersen e. a.*, **1991**).

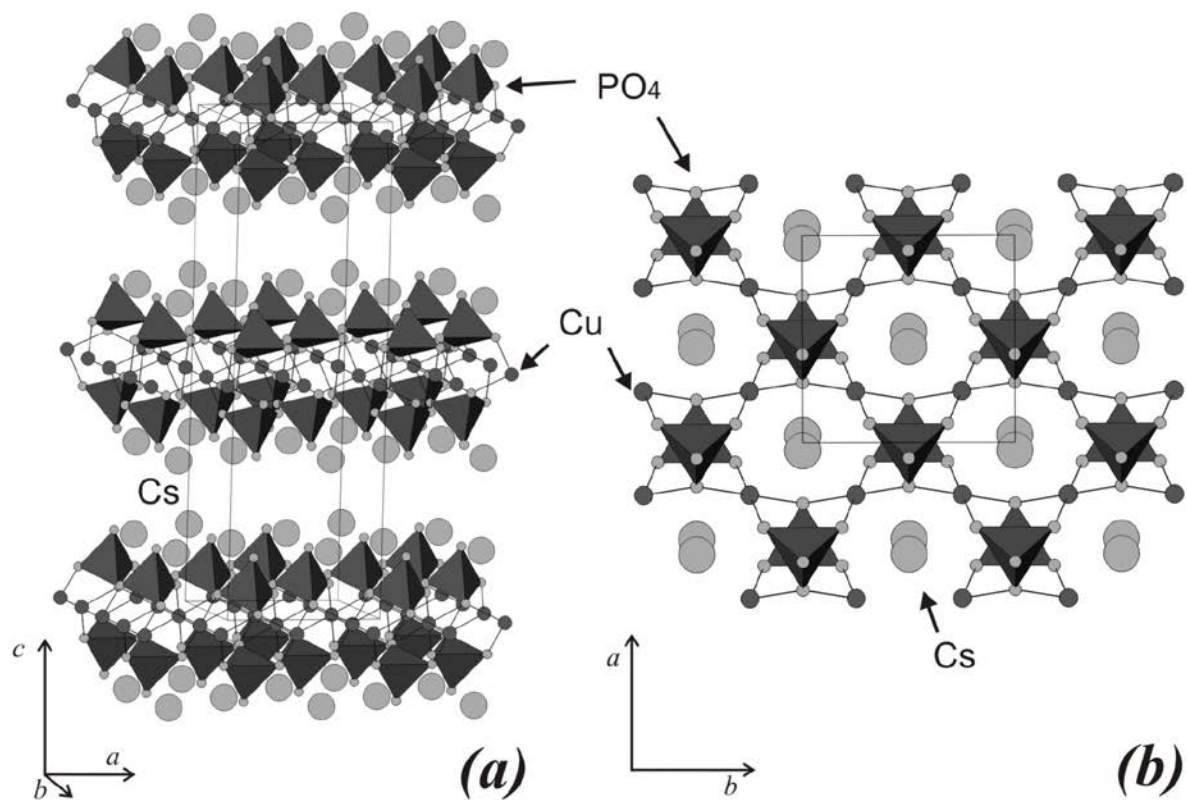


Рисунок 20. Кристаллическая структура α -CsCuPO₄ в проекции на плоскость (010) (а) и (001) (б).

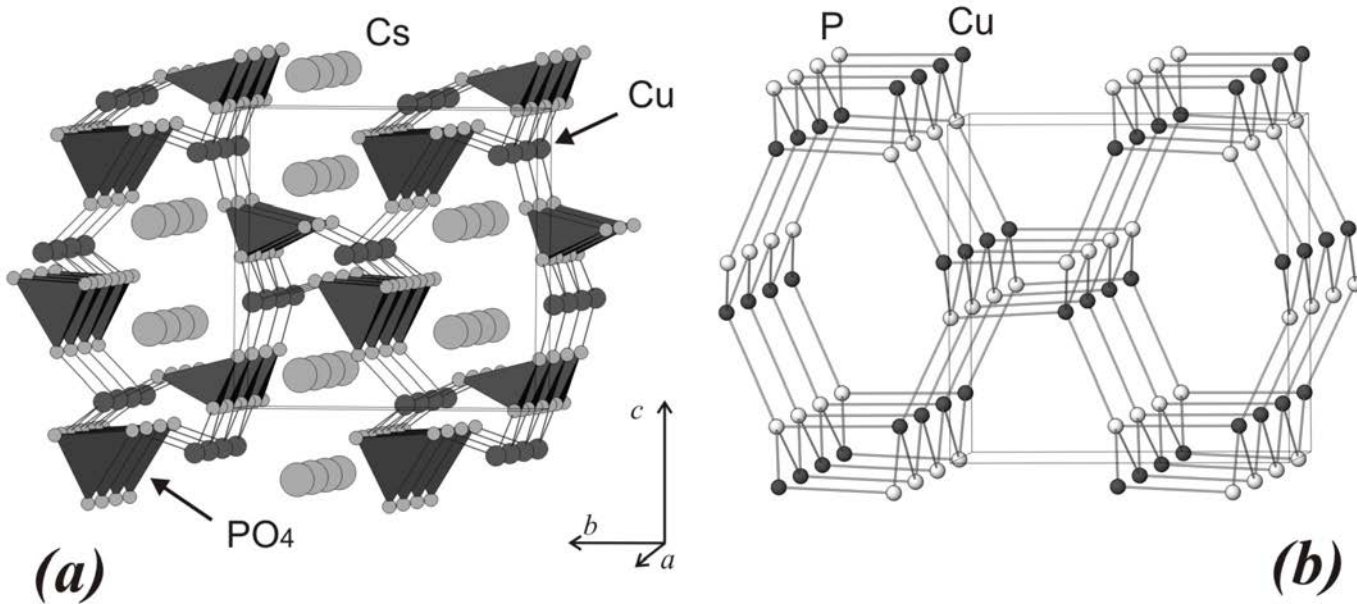


Рисунок 21. Кристаллическая структура $\beta\text{-CsCuPO}_4$ в проекции на плоскость (001) (a) и графическое изображение ABW топологии (б).

Согласно литературным данным, среди соединений с общей формулой $ACuPO_4$ ($A = Na, Rb, Cs$) наблюдается два типа структурных архитектур. Это либо двумерные слои, подобные обнаруженным в структуре α - $CsCuPO_4$ (напр., структура α - $KCuPO_4$ (Effenberger, 1984) либо трехмерные каркасы с топологией цеолита ABW ($A = Rb, K, Na$ (Shoemaker, 1980; Henry *e. a.*, 2000; Quarton *e. a.*, 2002). Кристаллографические характеристики соединений $ACuPO_4$ ($A = Na, K, Rb$), а также соединений α - и β - $CsCuPO_4$ приведены в таблице 33. Для слоистых структур наиболее симметричная конфигурация слоя наблюдается именно в структуре α - $CsCuPO_4$. Для каркасной структуры β - $CsCuPO_4$ известен рубидиевый аналог с пространственной группой $Pc2_1n$ (рис. 22).

Полученные результаты показывают, что медь - фосфатный каркас с топологией цеолита ABW обладает 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.

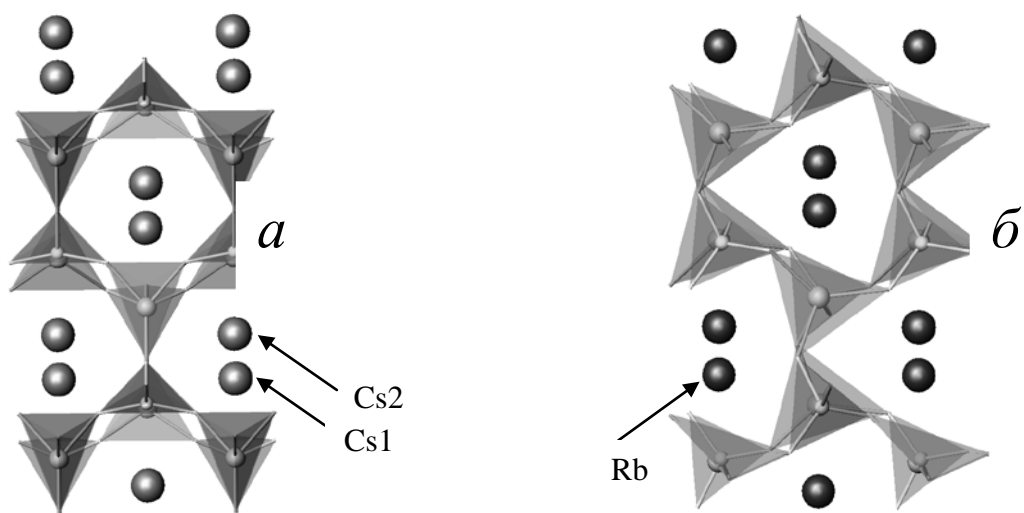


Рисунок 22. Заселение каркасными атомами Cs^+ в структуре $\beta\text{-CsCuPO}_4$ (а) пр.гр. $Pm2_1n$, атомами Rb^+ в структуре RbCuPO_4 пр.гр. $Pc2_1n$ (б).

Таблица 33. Кристаллографические характеристики соединений состава $ACuPO_4$ ($A = Na, K, Rb, Cs$).

Формула	Пр. гр.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ссылки
β -NaCuPO ₄ *	$P2_1/n$	6.9439(9)	8.851(1)	5.0143(8)	[1]
α -NaCuPO ₄	$P2_12_12_1$	9.708(5)	4.805(2)	7.166(4)	[2]
α -KCuPO ₄	$Pbca$	17.94(2)	6.742(6)	6.795(6)	[3]
β -KCuPO ₄ **	$P12_11$	8.2778(5)	9.7201(6)	4.9421(3)	[4]
RbCuPO ₄	$Pc2_1n$	8.5261(4)	5.3562(3)	8.9064(4)	[5]
α -CsCuPO ₄	$Cmcm$	7.0177(1)	6.8493(1)	22.1382(1)	наши данные
β -CsCuPO ₄	$Pm2_1n$	5.3362(9)	8.8712(2)	8.9267(2)	наши данные

* $\beta = 97.25(1)$

** $\beta = 92.13(1)$

Ссылки: (1) Kawahara *e. a.*, 2002; Kawahara *e. a.*, 1997; (2) Quarton *e. a.*, 1983; (3) Effenberger, 1984; (4) Shoemaker *e. a.*, 1980; (5) Henry *e. a.*, 2000.

3.3. Синтез и кристаллическая структура - CsNaCu(P₂O₇) и Rb₂Cu(P₂O₇)

Кристаллы новых соединений CsNaCu(P₂O₇) и Rb₂Cu(P₂O₇) получены при высокотемпературном синтезе в результате реакции исходных компонентов: CsNO₃ или RbNO₃, Cu(NO₃)₂, NaOH и (NH₄)₄P₂O₇. После охлаждения на дне тигля были обнаружены синие пластинчатые кристаллы, отобранные для проведения рентгеноструктурного эксперимента. Исследование проводилось с помощью дифрактометра STOE IPDS II, оснащенного рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image Plate). Съемка проводилась с использованием MoK α излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), шагом сканирования 2° по оси ω и с экспозицией 3-5 минут на снимок. Поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристалла. Параметры элементарной ячейки и матрицы ориентации уточнялись по всему массиву отражений. Расчеты структур проводились в программном комплексе SHELX-97 [Sheldrick, 1997].

Значения R – факторов 0.066 и 0.063 для CsNa- и Rb- фаз, соответственно, объясняются низким качеством полученных кристаллов. Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в таблице 34, итоговые координаты атомов - в таблицах 35 и 36, длины связей - в таблицах 37 и 38 для CsNa- и Rb- фаз, соответственно.

Основу структуры CsNaCu(P₂O₇) и Rb₂Cu(P₂O₇) образуют слои [CuP₂O₇], в которых комплексы [CuO₅] связываются посредством группировок [P₂O₇], атомы щелочных металлов расположены в межслоевом пространстве. В CsNa - фазе наблюдается разворот каждого второго слоя, что хорошо видно по ориентации направления вершин тетрагональных пирамид меди (рис. 23а). Катионы щелочных металлов компенсируют анионный радикал, имеющий заряд [Cu(P₂O₇)]²⁻, и занимают четыре кристаллохимически независимые позиции M1, M2, M3 и M4, представлены соотношением Cs : Na = 7 : 3; 1 : 0; 0 : 1; 3 : 2 в позициях, соответственно. Структура CsNaCu(P₂O₇) содержит две кристаллографические позиции атома

меди, координированные четырьмя атомами кислорода, расположенными по вершинам искаженного квадрата, ($\text{Cu-O} = 1.952 - 1.973 \text{ \AA}$). Квадратная координация дополнена апикальной связью длиной Cu-O (2.074 \AA), образуя тетрагональную пирамиду $[\text{CuO}_5]$. Искаженный (4+1)-полиэдр $[\text{MO}_5]$, ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$) наблюдался в структуре соединений $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ (*ElMaadi, A. e. a., 1995*) и $\text{CsNaMnP}_2\text{O}_7$ (*Huang, Q. e. a., 1998*). В структуре Rb – фазы имеет место одна кристаллографическая позиция меди, координированная четырьмя экваториальными атомами кислорода, ($\text{Cu - O} = 1.968 - 1.981 \text{ \AA}$), и дополнена связью длиной Cu - O (2.239 \AA), образуя искаженную пирамиду $[\text{CuO}_5]$.

Соединение $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ также состоит из аналогичных, но разнонаправленных анионных слоёв $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^-$, чередующихся в пространстве АВАВ структурой (рис. 23б), сложенной из слоёв разнонаправленной ориентации вершин полиэдров $[\text{CuO}_5]$, между которыми расположены катионы Rb^+ в трех кристаллографически независимых позициях М1, М2, М3.

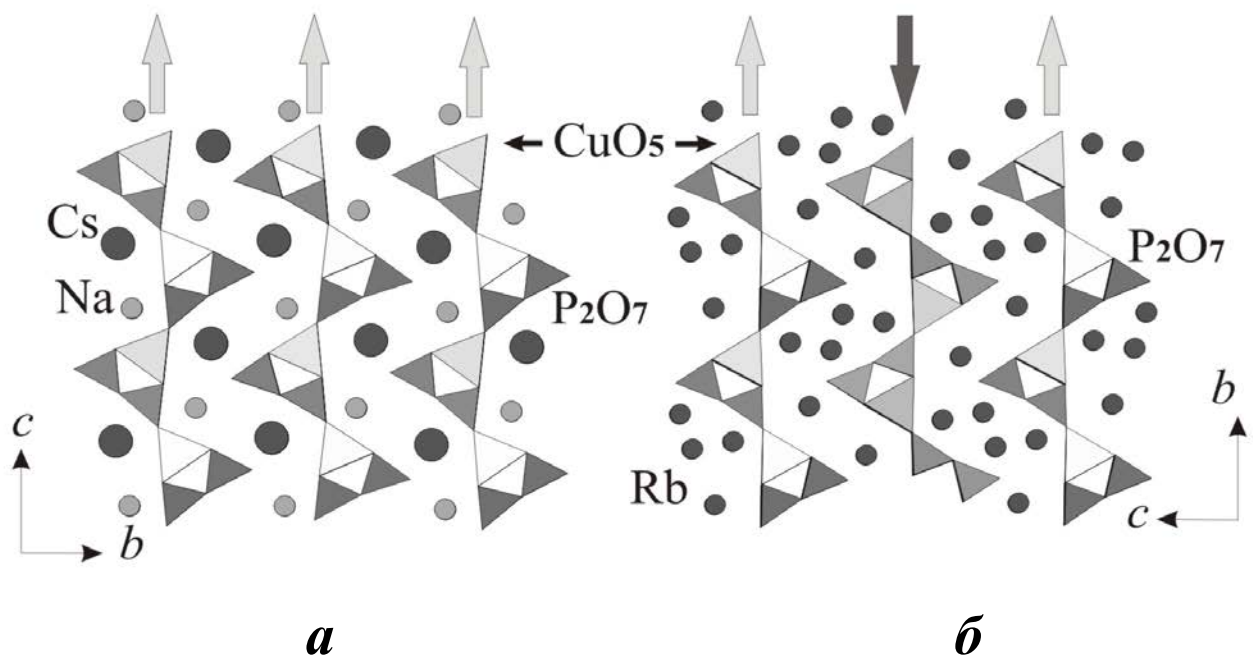


Рисунок 23. Проекция кристаллических структур на плоскость (100) $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, пр.гр. $Pm\bar{c}n$ (а) и $\text{CsNaCuP}_2\text{O}_7$, пр.гр. $Pmn2_1$ (б). Стрелками показана ориентация слоя, по преимущественным направлениям CuO_5 пирамид.

Таблица 34. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур CsNaCu(P₂O₇) и Rb₂Cu(P₂O₇).

Характеристика	CsNaCu(P ₂ O ₇)	Rb ₂ Cu(P ₂ O ₇)
a (Å)	5.1471(2)	5.1832(4)
b (Å)	15.1260(2)	10.096(3)
c (Å)	9.7170(1)	15.146(2)
V (Å ³)	756.51	792.58
Пространственная группа	$Pmn2_1$	$Pm\bar{c}n$
Излучение	MoK α	MoK α
Кол-во независимых отражений	1654	713
Кол-во независимых отражений с $[F_o] \geq 4\sigma_F$	1502	487
Z	1	2
Размер кристалла (мм)	0.4×0.25×0.1	0.20×0.40×0.15
Область съемки $2\theta_{\max}$ (°)	58.53	58.54
R_1	0.0660	0.0632
wR_2	0.0726	0.1492
S	1.098	1.121

Таблица 35. Координаты и тепловые параметры атомов (\AA^2) в кристаллической структуре $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Атом	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1*	½	0.8508(2)	0.2533(2)	0.0293(7)	0.0255(7)	0.0204(6)	0.0417(5)	0.0065(9)	0	0
Cs2	½	0.6579(2)	0.7233(6)	0.0323(6)	0.0223(2)	0.0327(8)	0.0417(1)	-0.0097(7)	0	0
Na1	½	0.1030(5)	0.0805(6)	0.0247(16)	0.0364(5)	0.0198(3)	0.0177(8)	-0.0057(6)	0	0
Na2**	½	0.3883(5)	0.5720(2)	0.026(3)	0.0251(5)	0.0311(4)	0.0217(1)	0.0022(6)	0	0
Cu1	0	0.4247(4)	0.8351(5)	0.0185(6)	0.008(1)	0.019(2)	0.028(9)	0.0046(6)	0	0
Cu2	½	0.9306(9)	0.8528(9)	0.0159(6)	0.010(1)	0.016(7)	0.020(3)	0.002(1)	0	0
P1	½	0.3081(6)	0.8786(7)	0.0198(11)	0.009(5)	0.012(5)	0.036(9)	-0.003(5)	0	0
P2	0	0.8128(2)	0.8642(9)	0.0195(11)	0.012(7)	0.016(5)	0.029(6)	-0.011(5)	0	0
P3	0	0.9662(1)	0.0310(8)	0.0190(11)	0.012(2)	0.019(5)	0.025(1)	-0.010(8)	0	0
P4	½	0.4786(6)	0.9992(9)	0.0251(12)	0.019(9)	0.020(1)	0.035(1)	-0.017(1)	0	0
O1	0	0.7171(4)	0.8909(5)	0.039(4)	0.053(1)	0.003(4)	0.059(8)	-0.012(5)	0	0
O2	½	0.3700(4)	0.1119(9)	0.032(3)	0.039(4)	0.025(4)	0.029(5)	-0.003(5)	0	0
O3	0.2388(1)	0.8463(1)	0.7877(6)	0.031(2)	0.020(8)	0.034(5)	0.037(9)	-0.014(5)	0.001(1)	-0.006(6)
O4	0	0.8603(2)	0.0132(7)	0.031(3)	0.030(5)	0.033(1)	0.029(8)	-0.002(9)	0	0
O5	0.2583(9)	0.3310(2)	0.7977(9)	0.039(3)	0.011(5)	0.043(4)	0.060(5)	-0.022(9)	-0.009(3)	0.009(1)
O6	0.2405(5)	0.9996(1)	0.9618(2)	0.048(3)	0.017(6)	0.032(5)	0.093(2)	-0.013(7)	0.031(2)	-0.007(9)
O7	½	0.2147(6)	0.9300(2)	0.048(4)	0.060(5)	0.020(3)	0.063(1)	0.010(2)	0	0
O8	0.2589(8)	0.5023(4)	0.9178(2)	0.070(5)	0.034(7)	0.021(7)	0.153(1)	-0.011(2)	-0.045(1)	0.002(7)
O9	0	0.9831(1)	0.1810(2)	0.090(10)	0.178(6)	0.029(8)	0.061(4)	-0.015(1)	0	0
O10	½	0.5164(9)	1.1424(5)	0.096(11)	0.194(2)	0.033(1)	0.062(1)	-0.030(9)	0	0

(* $\text{Cs}_{0.70}\text{Na}_{0.30}$; ** $\text{Na}_{0.60}\text{Cs}_{0.40}$)

Таблица 36. Координаты и тепловые параметры атомов (\AA^2) в кристаллической структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Атом	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	$\frac{1}{4}$	0.1795(8)	0.8246(4)	0.0300(12)	0.0322(17)	0.0329(16)	0.0271(16)	0.0033(12)	0	0
Rb1	$\frac{3}{4}$	-0.1256(5)	0.9075(3)	0.0608(16)	0.078(3)	0.071(3)	0.056(2)	-0.0020(18)	0	0
Rb2	$\frac{1}{4}$	0.5515(5)	0.8441(4)	0.065(2)	0.065(4)	0.057(3)	0.082(4)	0.002(2)	0	0
Rb3	$\frac{3}{4}$	0.591(5)	0.985(4)	0.090(2)	0.13635	0.055(5)	0.007(2)	-0.001(3)	0	0
P1	$\frac{3}{4}$	0.3455(8)	0.7744(5)	0.0298(19)	0.041(4)	0.030(3)	0.028(3)	0.006(2)	0	0
P2	$\frac{3}{4}$	0.2109(9)	0.9388(5)	0.0313(18)	0.038(4)	0.036(3)	0.028(3)	0.006(3)	0	0
O1	$\frac{1}{4}$	0.486(3)	0.746(2)	0.063(7)	0.12(2)	0.041(12)	0.050(14)	0.011(10)	0	0
O2	0.493(3)	0.7734(19)	0.7513(9)	0.043(4)	0.026(6)	0.075(11)	0.031(7)	0.007(7)	0.002(5)	0.010(7)
O3	$\frac{3}{4}$	0.344(3)	0.8795(17)	0.035(6)	0.039(10)	0.039(11)	0.030(9)	-0.016(8)	0	0
O4	0.514(3)	0.1354(18)	0.9126(12)	0.046(4)	0.017(6)	0.060(9)	0.062(10)	0.027(7)	-0.010(6)	0.004(6)
O5	$\frac{3}{4}$	0.251(3)	1.0320(14)	0.056(7)	0.10(2)	0.077(17)	0.018(10)	-0.003(10)	0	0
O6	$\frac{3}{4}$	-0.39(3)	0.88(2)	0.31(10)	0.10(3)	0.056(9)	0.562(5)	0.689(3)	0	0
O7	$\frac{1}{4}$	0.212(4)	0.829(3)	0.049(2)	0.092(8)	0.165(8)	0.095(6)	0.805(5)	0	0

Таблица 37. Межатомные расстояния (Å) в структуре CsNaCu(P₂O₇).

Связь	Длина	Связь	Длина
Cs1 - O5	3.086(11) ×2	Cu2 - O3	1.958(14) ×2
Cs1 - O7	3.248(12) ×2	Cu2 - O6	1.997(15) ×2
Cs1 - O6	3.278(16) ×2	Cu2 - O9	2.118(17)
Cs1 - O9	3.334(15) ×2	< Cu2 - O >	2.021
Cs1 - O4	3.476(10) ×2		
< Cs1 - O >	3.284	P1 - O7	1.498(2)
		P1 - O5	1.511(15) ×2
Cs2 - O1	3.174(19) ×2	P1 - O2	1.590(2)
Cs2 - O3	3.212(13) ×2	< P1 - O >	1.533
Cs2 - O8	3.262(12) ×2		
Cs2 - O2	3.324(17) ×2	P2 - O1	1.470(12)
Cs2 - O10	3.768(19) ×2	P2 - O3	1.521(15) ×2
< Cs2 - O >	3.321	P2 - O4	1.610(2)
		< P2 - O >	1.534
Na1 - O7	2.234(19)		
Na1 - O6	2.358(16) ×2	P3 - O9	1.479(12)
Na1 - O3	2.481(12) ×2	P3 - O6	1.497(14) ×2
< Na1 - O >	2.357	P3 - O4	1.614(13)
		< P3 - O >	1.534
Na2 - O1	2.375(19)		
Na2 - O8	2.598(15) ×2	P4 - O10	1.504(11)
Na2 - O5	2.666(13) ×2	P4 - O8	1.5174(13) ×2
< Na2 - O >	2.540	P4 - O2	1.647(10)
		< P4 - O >	1.563
Cu1 - O8	1.952(16) ×2		
Cu1 - O5	1.973(15) ×2	P5 - O5	1.46(2)
Cu1 - O10	2.074(14)	P5 - O4	1.523(15) ×2
< Cu1 - O >	1.999	P5 - O3	1.60(2)
		< P5 - O >	1.531

Таблица 38. Межатомные расстояния (Å) структуре Rb₂Cu(P₂O₇).

Связь	Длина	Связь	Длина
Rb1 - O2	2.899(15) × 2	Cu - O4	1.968(4) × 2
Rb1 - O4	2.900(20) × 2	Cu - O2	1.981(9) × 2
Rb1 - O5	3.031(14) × 2	Cu - O1	2.239(9)
Rb1 - O4	3.037(30) × 2	< Cu - O >	2.062
< Rb1 - O >	2.967	P1 - O1	1.47(2)
Rb2 - O5	2.724(2)	P1 - O2	1.523(15) × 2
Rb2 - O2	2.923(3) × 2	P1 - O3	1.60(2)
Rb2 - O1	3.063(2) × 2	< P1 - O >	1.532
Rb2 - O3	3.362(7) × 2	P2 - O5	1.46(2)
< Rb2 - O >	3.018	P2 - O4	1.523(15) × 2
Rb3 - O3	2.902(9)	P2 - O3	1.60(2)
Rb3 - O5	3.044(6) × 2	< P2 - O >	1.531
Rb3 - O3	3.3941 × 2		
< Rb3 - O >	3.110		

Согласно литературным данным, среди соединений с общей формулой $A_2Cu(P_2O_7)$, где $A = Li, Na, Rb, Cs$, наблюдаются главным образом слоистые структуры - двумерные слои, подобные обнаруженным в структурах полученных соединений (напр., структура $CsNaMnP_2O_7$ (*Huang e. a.*, 1998)).

Кристаллографические характеристики соединений $A_2Cu(P_2O_7)$, где $A = Li, Na, K, Rb, Cs$, а также соединений $CsNaCu(P_2O_7)$ и $Rb_2Cu(P_2O_7)$ приведены в таблице 37. 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.

Таблица 39. Кристаллографические характеристики соединений $A_2Cu(P_2O_7)$, где $A = Li, Na, K, Rb, Cs$, а также соединений $CsNaCu(P_2O_7)$ и $Rb_2Cu(P_2O_7)$.

Формула	Пр. гр.	a (Å)	b (Å) β (°)	c (Å)	ссылки
$Li_2CuP_2O_7$	$I2/a$	14.068	4.860 98.97	8.604	[1]
α - $Na_2Cu(P_2O_7)$	$P2_1/n$	8.823	13.494 92.77	5.108	[2]
β - $Na_2Cu(P_2O_7)$	$C2/c$	14.728	5.698 115.15	8.067	[3]
$K_2Cu(P_2O_7)$	$Pbnm$	9.509	14.389	5.276	[4]
$Rb_2Cu(P_2O_7)$	$Pmcn$	5.183	10.096	15.146	наши данные
$CsNaCu(P_2O_7)$	$Pmn2_1$	5.147	15.126	9.717	наши данные
$CsNa(Cu_{0.65}Mn_{0.35})(P_2O_7)$	$Cmc2_1$	5.208	15.073	9.708	[5]

Ссылки: (1) Spirlet *e. a.*, 1993; (2) Erragh *e. a.*, 1995, 2002; (3) Etheredge *e. a.*, 1995, 2002; (4) ElMaadi *e. a.*, 1995; (5) Huang *e. a.*, 2000.

3.4. Синтез и кристаллическая структура CsNaCo(P₂O₇).

Интенсивное изучение фосфатов каркасного строения обусловлено их свойствами: высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, низким тепловым расширением, способностью включать в кристаллическую структуру катионы разного заряда и размера, что делает перспективной дальнейшее развитие работ по синтезу и исследованию новых фосфатов. Синтез, строение и свойства каркасных фосфатов щелочных металлов подробно изучены в диссертационной работе Е.А. Асабиной (2006), в которой показано, как катионы щелочных металлов совместно заселяют полости каркаса (Асабина, 2006).

Соединение CsNaCoP₂O₇ синтезировали методом кристаллизации при высоких температурах в керамических тиглях. Порошки реактивов прокаливали при 650°C, а затем медленно в течении суток охлаждали до комнатной температуры. При этом в массе расплава образовывались белые прозрачные кристаллы. Для проведения рентгеноструктурного эксперимента были отобраны монокристаллы. Эксперимент выполняли на дифрактометре STOE IPDS II, оснащенный плоским детектором типа ImagePlate. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 7.4240(17)$, $b = 7.6484(13)$, $c = 12.931(3)\text{Å}$, $\beta = 90.718(18)^\circ$, $V = 734.2(3)\text{Å}^3$. Итоговый R-фактор составил 0.039 для 1460 независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$].

Для проведения рентгеноструктурного эксперимента был отобран кристалл размерами 0.10×0.25×0.25 мм.

Параметры элементарной ячейки и матрицу ориентации определяли по 1971 отражениям и уточняли по всему массиву отражений.

Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в таблице 40, итоговые координаты атомов - в таблице 41, длины связей - в таблице 42.

Таблица 40. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры CsNaCo(P₂O₇).

a (Å)	7.4240(2)
b (Å)	7.6484(2)
c (Å)	12.931(3)
β (°)	90.718(18)
V (Å ³)	734.2(3)
Пространственная группа	$P2_1/n$
F_{000}	716
μ (cm ⁻¹)	7.711
D_{calc} (g/cm ⁻³)	0.302
Z	4
Размер кристалла (mm ³)	0.10×0.25×0.25
Излучение	$MoK\alpha$
$2\Theta_{\text{max}}$	58
Кол-во отражений	1971
Кол-во уникальных отражений $ F_o \geq 4\sigma F$	1460
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-10, 10
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	0, 10
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	0, 17
R_{int}	0.0603
R_1	0.0393
wR_2	0.1130
S	0.903
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	-2.053, 1.715

Таблица 41. Координаты и тепловые параметры атомов (\AA^2) в кристаллической структуре $\text{CsNaCo}(\text{P}_2\text{O}_7)$.

<i>Атом</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0.09597(8)	0.8508(2)	0.89491(4)	0.0258(2)	0.0312(3)	0.0215(3)	0.0248(3)	0.0012(2)	0.0012(2)	0.0041(2)
Co	-0.15889(2)	0.6579(2)	0.62372(7)	0.0160(3)	0.0156(5)	0.0143(5)	0.0182(5)	-0.0005(3)	0.0000(3)	0.0003(3)
P1	0.0322(2)	0.1030(5)	0.20371(3)	0.0157(6)	0.0125(9)	0.0160(1)	0.0186(9)	0.0001(7)	-0.0005(6)	0.0006(6)
P2	0.1811(2)	0.3883(5)	0.59094(3)	0.0145(6)	0.0128(9)	0.0143(9)	0.0165(9)	0.0004(7)	-0.0009(6)	-0.0003(6)
O1	0.1102(7)	0.4247(4)	1.1893(5)	0.0269(2)	0.022(2)	0.023(3)	0.035(3)	0.002(2)	0.003(2)	-0.002(2)
O2	0.5480(7)	0.9306(9)	0.8178(4)	0.0227(1)	0.026(3)	0.024(3)	0.018(2)	-0.002(2)	-0.0105(9)	-0.008(2)
O3	0.3114(8)	0.3081(6)	0.9532(4)	0.0294(3)	0.035(3)	0.024(3)	0.030(3)	-0.008(2)	-0.004(2)	0.004(2)
O4	0.2651(8)	0.8128(2)	0.9816(4)	0.0301(3)	0.037(3)	0.034(3)	0.020(2)	0.009(2)	-0.003(2)	-0.010(3)
O5	-0.0018(7)	0.9662(1)	0.6406(5)	0.0242(2)	0.012(2)	0.023(3)	0.037(3)	-0.004(2)	-0.002(2)	-0.0018(9)
O6	0.1838(7)	0.4786(6)	0.8116(4)	0.0211(1)	0.019(2)	0.026(3)	0.018(2)	0.000(2)	0.0018(8)	-0.001(2)
O7	0.0991(7)	0.7171(4)	1.1310(5)	0.0312(4)	0.022(3)	0.034(3)	0.037(3)	-0.007(3)	0.000(2)	0.002(2)
Na	0.3806(4)	0.3700(4)	1.1144(2)	0.0223(7)	0.0216(4)	0.0193(5)	0.0259(5)	-0.0026(2)	0.0022(1)	0.0017(1)

Таблица 42. Межатомные расстояния (Å) в структуре CsNaCo(P₂O₇).

Связь	Длина	Связь	Длина
Cs - O3	3.024(6)×2	P1 - O7	1.486(6)
Cs - O1	3.097(6)	P1 - O1	1.520(6)
Cs - O7	3.116(6)×2	P1 - O2	1.519(5)
Cs - O6	3.152(5)	P1 - O6	1.623(5)
Cs - O4	3.179(6)×2	<P1 - O>	1.537
Cs - O5	3.369(6)		
Cs - O2	3.534(6)	P2 - O3	1.496(6)
<Cs - O>	3.2845	P2 - O4	1.507(6)
		P2 - O5	1.532(5)
Co - O5	1.940(5)	P2 - O6	1.604(5)
Co - O4	1.966(5)	<P2 - O>	1.53475
Co - O2	1.965(5)		
Co - O1	1.976(5)	Na - O2	2.428(6)
<Co - O>	1.96175	Na - O5	2.470(6)
		Na - O3	2.542(7)
		Na - O1	2.580(7)
		<Na - O>	2.505

Основой структуры $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$ является смешанный анионный каркас $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, образующий в пространстве каналы, в полостях которых расположены катионы Cs^+ и Na^+ , компенсирующие отрицательный заряд каркаса и занимающие независимые кристаллографические позиции. Структура содержит одну позицию катиона Co^{2+} , тетраэдрически координированную четырьмя атомами кислорода. Тетраэдры CoO_4 и диортогруппы P_2O_7 соединяются при помощи мостиковых атомов кислорода. (рис. 24).

Все известные диортофсфаты кобальта со щелочными металлами со стехиометрией $\text{A}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, приведены в таблице 43. Из рассмотренных здесь соединений, большинство имеет слоистый мотив структуры (за исключением β - модификация $\text{Na}_2\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)$).

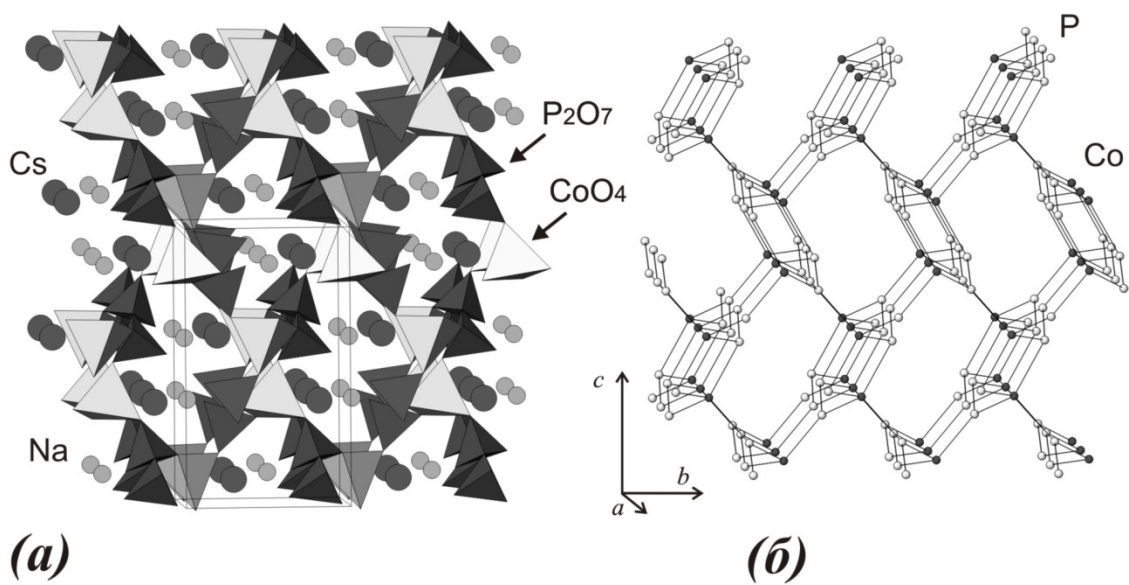


Рисунок 24. Проекция кристаллической структуры $\text{CsNaCoP}_2\text{O}_7$ на плоскость (100) пр. гр. $P2_1/n$ (a) и граф структуры демонстрирующий топологию (б) (Co и P полиэдры обозначены серыми и белыми шариками, соответственно).

Таблица 43. Кристаллографические характеристики соединений $A_2CoP_2O_7$.

Формула	Пр. гр.	$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$	ССЫЛКИ
$Na_2Co(P_2O_7)$	$P4_2/mnm$	7.7058(12)	7.7058(12)	10.301(2)	[1]
$Na_2Co(P_2O_7)$	$P1$	9.735(2)	10.940(3)	12.289(4)	[2]
		148.78	121.76	68.38	
$Na_2Co(P_2O_7)$	$P2_1cn$	7.713(2)	10.271(4)	15.378(6)	[2]
$(Na_{1.42}Ag_{0.58})Co_3(P_2O_7)_2$	$P-1$	6.5629(7)	6.643(1)	6.5309(6)	[3]
		112.60	87.935	96.14	
$CsNaCo(P_2O_7)$	$P2_1/n$	7.4240(17)	7.6484(13)	12.931(3)	Наши данные
			90.718		

Ссылки: (1) *Benazzha e. a.* 2002; (2) *Erragh e. a.*, 1991; (3) *San e. a.*, 1999.

3.5. Синтез и кристаллическая структура $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Кристаллы нового соединения $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ получены высокотемпературной реакцией RbNO_3 , $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ со стехиометрией шихты 1:3:3. Для проведения рентгеноструктурного эксперимента был отобран кристалл размерами $0.10 \times 0.25 \times 0.25$ мм (рис. 24). Эксперимент выполняли на дифрактометре STOE IPDS II, оснащенный плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки и матрицу ориентации определяли по 5459 отражениям и уточняли по всему массиву отражений. Элементарная ячейка имеет ромбическую симметрию, нецентросимметричной пространственной группы $P2_12_12_1$. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов, и наряду с другими кристаллографическими характеристиками приведены в таблице 44. В кристаллической структуре $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, тетраэдры PO_4 объединяются мостиковыми атомами кислорода в дифосфатные комплексы $[\text{P}_2\text{O}_7]$. В структуре находятся шесть кристаллографически независимых атома меди, которые объединяют дифосфатные комплексы в каркас посредством связей $\text{Cu} - \text{O}$. Катионы Rb^+ расположены в полостях каркаса и занимают три независимых позиции. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры катионов - в таблице 45. В таблице 46 - межатомные расстояния $\langle \text{Rb} - \text{O} \rangle$ в каркасной структуре. Координация атомов меди в структуре весьма разнообразна, и представлена симметричными квадратами (а), искаженными пятивершинниками (б-г) и октаэдрами (д), (е) (рис. 25б). Рассматривая структуру соединения $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ с точки зрения объединения координационных полиэдров меди, в ней можно выделить вытянутые вдоль оси a цепочки, образованные октаэдрами CuO_6 и искаженными пятивершинниками CuO_5 . Эти цепочки связаны в каркас через квадраты (CuO_4) и (P_2O_7) группировки (рис. 26).

Согласно литературным данным, среди безводных фосфатов с диортогруппами (P_2O_7), чаще встречаются слоистые структурные типы - двумерные слои, подобные обнаруженным в структурах $CsNaCu(P_2O_7)$ и $Rb_2Cu(P_2O_7)$ (Чернятьева и др. 2010). Минералы класса фосфатов каркасного типа структуры с комплексами диортогрупп формируются в присутствии дополнительных анионов (Cl^- , F^-), гидроксильных групп или воды [Kopilewich *e. a.*, 1992; Pigaga A. 2000; Huang, Q. 2001]. Известны каркасные структуры полифосфатов с катионами щелочных и переходных металлов [Lapshin *e. a.*, 2000]. β -модификация $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ описана в работе Шваской с со авторами (Shvanskaya *et. al.*, 2013).

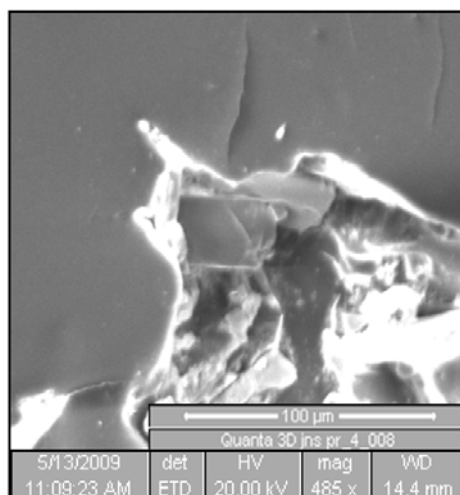
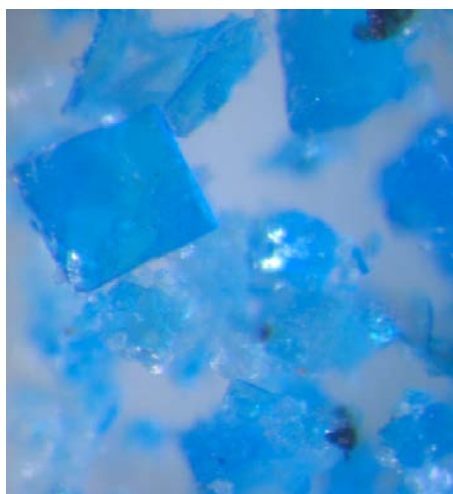


Рисунок 24. Кристаллы $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ в оптическом микроскопе (слева) и снимок в растровом электронном микроскопе (справа) соответственно.

Таблица 44. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры соединения $\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Характеристика	$\alpha\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
a (Å)	9.9410(7)
b (Å)	13.4754(6)
c (Å)	18.6353(3)
V (Å ³)	2496.4(2)
Пространственная группа	$P2_12_12_1$
Излучение	MoK α
Кол-во независимых отражений	6749
Кол-во независимых отражений с $[F_o] \geq 4\sigma_F$	5459
Z	8
Размер кристалла (мм)	0.60×0.15×0.10
Область съемки $2\theta_{\max}$ (°)	58.52
R_1	0.0748
wR_2	0.0981
S	1.103

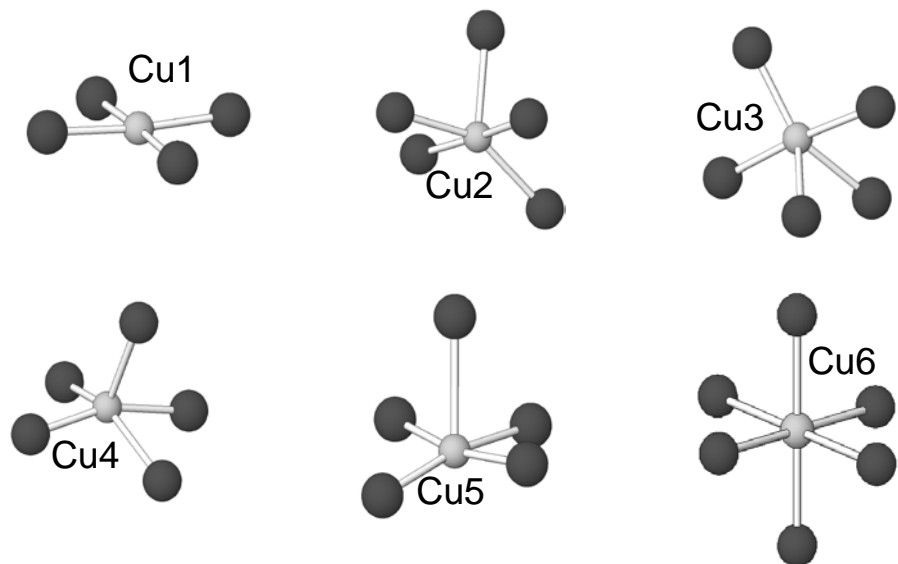


Рисунок 25. Координация атомов меди в структуре нового соединения.
Темными шариками показаны атомы кислорода.

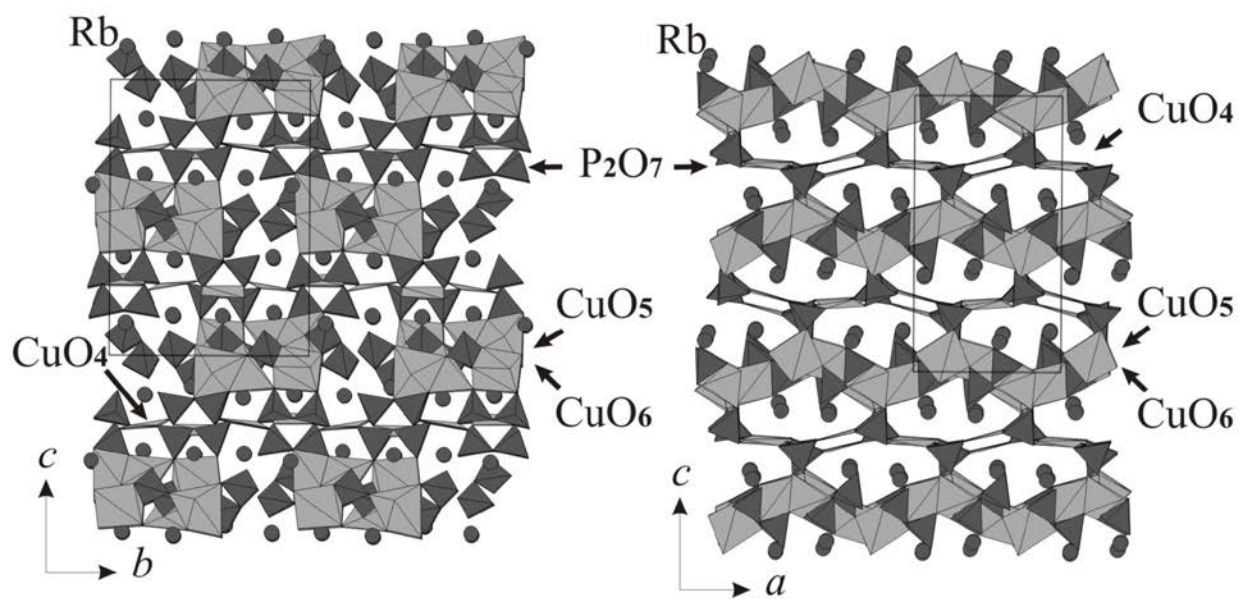


Рисунок 26. Полиэдрическое представление каркаса $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Шариками показаны атомы рубидия.

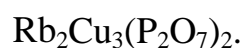
Таблица 45. Координаты атомов в кристаллической структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Атом	X	y	z	Ueq
Rb1	-0.0857(1)	0.0843(1)	0.6140(2)	0.0205(8)
Rb2	0.5750(1)	0.3201(2)	0.6440(1)	0.0365(10)
Rb3	0.5721(1)	0.8266(2)	0.6533(1)	0.0408(10)
Rb4	0.1059(2)	0.0696(2)	0.8600(1)	0.0414(11)
Cu1	0.0030(3)	0.3206(2)	0.7534(1)	0.0055(6)
Cu2	0.7261(2)	0.9528(1)	0.4470(2)	0.0114(7)
Cu3	0.1441(2)	0.7998(2)	0.5713(4)	0.0069(7)
Cu4	0.6921(5)	0.1738(1)	0.4370(1)	0.0130(7)
Cu5	0.2987(1)	0.9732(3)	0.5424(5)	0.0086(7)
Cu6	0.4776(2)	0.0710(2)	0.7738(1)	0.0035(6)
P1	0.2304(7)	0.9644(1)	0.6983(3)	0.0018(13)
P2	0.2386(5)	0.1742(1)	0.8005(2)	0.0056(13)
P3	0.5642(2)	0.0736(2)	0.5700(2)	0.0069(14)
P4	0.3808(6)	0.1708(1)	0.4749(2)	0.0058(13)
P5	0.2322(3)	0.1817(1)	0.6989(1)	0.0051(13)
P6	0.5349(2)	0.5663(1)	0.5479(2)	0.0082(14)
P7	0.8654(3)	0.7901(2)	0.5213(1)	0.0104(14)
P8	0.2381(6)	0.9632(4)	0.7913(1)	0.0046(13)
O1	-0.1688(9)	0.2542(6)	0.7572(5)	0.0043(16)
O2	-0.1842(8)	0.0720(7)	0.7676(5)	0.0055(15)
O3	0.2625(10)	0.2506(7)	0.6392(5)	0.0105(19)
O4	0.4680(10)	0.1650(7)	0.5489(6)	0.0122(19)
O5	0.2623(10)	0.8972(7)	0.6342(5)	0.0094(18)
O6	0.2592(10)	0.6299(7)	0.4696(6)	0.0120(19)
O7	0.6647(9)	0.0682(8)	0.5065(5)	0.0093(17)

Таблица 45. *(продолжение)*

O8	0.6300(13)	0.0992(9)	0.6389(7)	0.0250(20)
O9	0.8177(11)	0.4318(9)	0.5338(6)	0.019(20)
O10	-0.2211(12)	0.2490 (8)	0.5138(6)	0.0210(11)
O11	0.2199(8)	0.0723(7)	0.6605(5)	0.0062(16)
O12	0.4278(10)	0.4885(7)	0.5467(5)	0.0104(18)
O13	-0.1900(10)	0.1713(7)	0.8808(5)	0.0102(18)
O14	0.0947(9)	0.9434(6)	0.7320(8)	0.0103(18)
O15	-0.1863(10)	0.9542(12)	0.8685(8)	0.0085(18)
O16	0.6134(11)	0.5650(11)	0.4747(7)	0.0104(18)
O17	0.3423(12)	0.9690(12)	0.7529(8)	0.0097(18)
O18	0.0947(10)	0.1951(10)	0.7346(9)	0.0116(10)
O19	0.4780(9)	0.1966(11)	0.4165(7)	0.0160(10)
O20	0.4819(10)	0.9815(12)	0.5699(10)	0.0260(10)
O21	0.6215(11)	0.5712(9)	0.6126(11)	0.0200(10)
O22	0.4641(12)	0.6768(8)	0.5432(11)	0.0071(16)
O23	0.04605(9)	0.2779(10)	0.9121(10)	0.0079(18)
O24	0.3889(11)	0.4614(11)	0.7147(10)	0.0083(18)
O25	-0.3894(11)	0.1760(12)	0.7944(12)	0.0089(17)
O26	-0.1743(10)	0.8912(11)	0.7414(11)	0.0082(18)
O27	0.3457(10)	0.1747(10)	0.7519(8)	0.0129(19)
O28	0.8041(9)	0.6926(10)	0.4961(10)	0.0170(10)

Таблица 46. Тепловые параметры атомов в кристаллической структуре



Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	0.0205(8)	0.0397(10)	0.0296(9)	0.0016(9)	-0.0005(7)	0.0015(7)
Rb2	0.03645(10)	0.0277(8)	0.0379(11)	-0.0140(8)	-0.0018(8)	0.0009(8)
Rb3	0.0408(10)	0.0335(9)	0.0339(10)	0.0089(8)	-0.0040(8)	-0.0029(8)
Rb4	0.0414(11)	0.0455(11)	0.0408(11)	-0.0021(10)	-0.0039(9)	0.0041(10)
Cu1	0.0055(6)	0.0028(6)	0.0210(8)	0.0006(6)	0.0054(6)	0.0001(5)
Cu2	0.0114(7)	0.0046(7)	0.0073(8)	0.0018(5)	-0.0006(6)	0.0022(5)
Cu3	0.0069(7)	0.0052(1)	0.0161(9)	0.0040(6)	-0.0020(1)	-0.0021(5)
Cu4	0.0130(7)	0.0087(8)	0.0087(8)	0.0034(6)	-0.0032(6)	-0.0057(6)
Cu5	0.0086(7)	0.0096(7)	0.0103(8)	0.0046(6)	0.0000(6)	-0.0029(6)
Cu6	0.0035(6)	0.0034(6)	0.0152(8)	-0.0008(6)	-0.0051(5)	-0.0001(5)
P1	0.0018(13)	0.0054(12)	0.0059(14)	-0.0010(11)	0.0000(11)	0.0011(11)
P2	0.0055(13)	0.0028(12)	0.0091(15)	-0.0018(11)	0.0025(11)	-0.0020(11)
P3	0.0069(14)	0.0140(15)	0.0046(14)	0.0046(13)	0.0003(11)	0.0019(12)
P4	0.0058(13)	0.0085(13)	0.0064(15)	0.0031(12)	-0.0001(11)	-0.0005(11)
P5	0.0051(13)	0.0011(12)	0.0072(14)	-0.0008(11)	-0.0003(11)	0.0017(11)
P6	0.0082(14)	0.0119(13)	0.0051(14)	0.0022(13)	-0.0007(11)	0.0019(12)
P7	0.0104(14)	0.0034(12)	0.008(16)	0.0006	-0.0018(12)	-0.0000(11)
P8	0.0046(13)	0.0057(12)	0.0067(15)	-0.0033(11)	0.00001(11)	0.0030(11)

Таблица 47. Межатомные расстояния в структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Связь	Длина	Связь	Длина
Rb1 - O8	2.872(10)	Rb4 - O21	2.756(11)
Rb1 - O2	3.030(9)	Rb4 - O9	2.817(10)
Rb1 - O19	3.072(10)	Rb4 - O18	2.895(10)
Rb1 - O12	3.156(10)	Rb4 - O14	2.932(10)
Rb1 - O11	3.164(9)	Rb4 - O23	3.031(10)
Rb1 - O7	3.196(9)	Rb4 - O13	3.269(10)
Rb1 - O10	3.198(10)	Rb4 - O28	3.276(10)
Rb1 - O18	3.246(10)	Rb4 - O15	3.301(10)
Rb1 - O16	3.274(10)	Rb4 - O2	3.360(9)
Rb1 - O14	3.416(10)	Rb4 - O17	3.369(10)
Rb1 - O1	3.611(9)	Rb4 - O27	3.429(10)
< Rb1 - O >	3.162	< Rb4 - O >	3.167
Rb2 - O17	2.896(10)	Cu6 - O27	1.959(10)
Rb2 - O4	2.941(10)	Cu6 - O17	1.962(9)
Rb2 - O24	2.963(9)	Cu6 - O25	1.974(9)
Rb2 - O8	3.030(10)	Cu6 - O24	1.995(9)
Rb2 - O3	3.247(10)	Cu6 - O21	2.334(11)
Rb2 - O12	3.254(10)	< Cu6 - O >	2.044
Rb2 - O10	3.305(10)	P1 - O17	1.509(10)
Rb2 - O1	3.423(9)	P1 - O14	1.516(10)
Rb2 - O25	3.429(10)	P1 - O5	1.533(10)
Rb2 - O21	3.465(10)	P1 - O11	1.619(10)
Rb2 - O9	3.509(10)	< P1 - O >	1.543
< Rb2 - O >	3.223	P2 - O25	1.502(10)
Rb3 - O20	2.753(10)		

Таблица 47. (продолжение)

Rb3 - O27	2.824(10)	P2 - O1	1.516(9)
Rb3 - O25	2.893(10)	P2 - O13	1.573(10)
Rb3 - O6	3.010(10)	P2 - O2	1.601(10)
Rb3 - O22	3.073(10)	< P2 - O >	1.547
Rb3 - O24	3.082(10)		
Rb3 - O26	3.132(10)	P3 - O8	1.482(13)
Rb3 - O5	3.244(10)	P3 - O20	1.486(13)
Rb3 - O17	3.515(10)	P3 - O7	1.550(10)
Rb3 - O21	3.560(10)	P3 - O4	1.609(10)
< Rb3 - O >	3.108	< P3 - O >	1.531
Cu1 - O1	1.929(8)	P4 - O10	1.495(12)
Cu1 - O14	1.938(9)	P4 - O19	1.496(11)
Cu1 - O18	1.943(9)	P4 - O9	1.528(12)
Cu1 - O26	1.953(9)	P4 - O4	1.630(11)
< Cu1 - O >	1.942	< P4 - O >	1.541
Cu2 - O6	1.939(10)	P5 - O3	1.480(10)
Cu2 - O15	1.965(9)	P5 - O27	1.5028(10)
Cu2 - O7	2.002(9)	P5 - O18	1.532(9)
Cu2 - O13	2.110(9)	P5 - O11	1.642(4)
Cu2 - O12	2.157(10)	< P5 - O >	1.543
< Cu2 - O >	2.033		
Cu3 - O23	1.938(9)	P6 - O21	1.482(11)
Cu3 - O13	2.001(9)	P6 - O12	1.495(10)
Cu3 - O28	2.030(10)	P6 - O16	1.570(10)
Cu3 - O16	2.036(10)	P6 - O22	1.648(9)
Cu3 - O5	2.115(9)	< P6 - O >	1.548
< Cu3 - O >	2.022		

Таблица 47. (продолжение)

		P7 - O6	1.518(10)
Cu4 - O3	1.883(10)	P7 - O28	1.5229(11)
Cu4 - O7	1.943(10)	P7 - O23	1.527(10)
Cu4 - O10	1.953(12)	P7 - O22	1.616(9)
Cu4 - O15	2.147(9)	< P7 - O >	1.549
Cu4 - O19	2.184(10)		
< Cu4 - O >	2.019	P8 - O26	1.486(9)
		P8 - O24	1.503(9)
Cu5 - O20	1.895(12)	P8 - O15	1.533(10)
Cu5 - O9	1.921(11)	P8 - O2	1.622(9)
Cu5 - O16	1.939(9)	< P8 - O >	1.532
Cu5 - O5	2.026(9)		
Cu5 - O28	2.348(10)		
< Cu5 - O >	2.024		

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 , $\text{CsNaCu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ 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 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22-1A2}$ 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 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22-1A2}$ и вендидаит $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$).

Результаты определения эталонных кристаллохимических характеристик (сингония, пр.гр., индексы hkl, параметры элементарной ячейки, координаты атомов, и пр.) минералов и синтетических 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.

Список литературы

- Alkemper J., Fuess H.* The crystal structures of NaMgPO_4 , $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Na}_{18}\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_{18}$: new examples for glaserite related structures // *Zeit. Kristallogr.* – **1998.** - V. 213. - P. 282 – 287.
- Anthony J.W., McLean W.J., Laughon R.B.* The crystal structure of yavapaiite: a discussion // *Amer. Miner.* – **1972.** - V. 57. - P. 1546 – 1549.
- Atencio D., Chukanov N. V., Nestola F., Witzke Th., Coutinho J.V., Zadov A. E., Contreira F., Reynaldo R., Färber G.* Mejillonesite, a new acid sodium, magnesium phosphate mineral, from Mejillones. Antofagasta, Chile. *Am. Min.*, - **2012.** - V. 97. - P. 19 – 25.
- Bennazha J.; Boukhari, A.; Holt, E.M.* Sodium silver tricobalt bis(diphosphate) and sodium silver copper(II) // *Acta Crystallographica* . – **2002.** - V. 58. – P. 87 – 89.
- Biagioni C., Bonaccorsi E., Camara, F., Cadoni M., Ciriotti M.E., Bersani D., Kolitsch, U.* Lusernaite-(Y), $\text{Y}_4\text{Al}(\text{CO}_3)_2(\text{OH},\text{F})_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; a new mineral species from Luserna Valley, Piedmont, Italy; description and crystal structure // *Amer. Mineral.*, - **2013.** - V. 98. - P. 1322 – 1329.
- Bindi L., Nestola F., Kolitsch U., Guastoni A., Zorzi F.* Fassinaite, $\text{Pb}^{2+}_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{CO}_3)$, the first mineral with coexisting thiosulphate and carbonate groups: description and crystal structure // *Miner. Mag.*, - **2011.** - V. 75. - P. 2721 – 2732.
- Birch W. D., Grey I. E., Mills S. J., Pring A., Bougerol C., Ribaldi-Tunncliffe A., Wilson N. C., Keck E.* Nordgauite, $\text{MnAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Hagendorf-Süd pegmatite, Bavaria, Germany: description and crystal structure // *Mineral. Mag.* - **2011.** - V. 75. - P. 269 – 278.
- Bragg W.L.* The structure of silicates. *Ztschr. Kristallogr.* – **1930.** - Bd. 74. - P.237 – 305.

- Britvin S. N., Ferraris G., Ivaldi G., Bogdanova A. N., Chukanov N. V.* Cattiite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, a new mineral from Zhelezny mine (Kovdor Massif, Kola Peninsula, Russia) // *N. Jb. Mineral. Mh.* - 2002. - Bd. 2002. - P. 160-168.
- Britvin S.N., Pakhomovskii Y.A., Bogdanova A.N., Skiba, V.I.* Strontiowhitlockite, $Sr_9Mg(PO_3OH)(PO_4)_6$, a new mineral species from the Kovdor deposit, Kola-Peninsula, USSR // *Can. Mineral.*, - **1991**. - V. 29. - P. 87 – 93.
- Burns P. C., Hawthorne F. C.* Coordination geometry pathways in Cu^{2+} oxysalt minerals // *Can. Mineral.* – **1995**. – V.33. – P. 889 – 905.
- Bykova E.Y., Berlepsch P., Kartashov P.M., Bruegger J., Armbruster T., Criddle A.J.* Vergasovaite $Cu_3O[(Mo, S)O_4][SO_4]$, a new copper-oxy-molybdate-sulfate from Kamchatka // *Schweiz. Miner. Petrogr.* – **1998**. - V. 78. - P. 479 – 488
- Byrappa K., Plyusinina I.I., Dorokhova G.I.* Growth, structure and infra-red spectra of $CsRP_4O_{12}$ crystals, (where R is a rare-earth ion). *Journal of Materials Science*, - **1982**, -V. 17, - Issue 7, - P. 1847 – 1855.
- Catti M., Franchini-Angela M., Ivaldi G.* A case of polytypism in hydrated oxysalts: the crystal structure of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ –II // *Z. Kristallogr.* – **1981**. - Bd. 155. - P. 53 – 64.
- Chernyatieva A. P., Krivovichev S. V., Spiridonova D. V.* New alkali metal copper diphosphates: synthesis and structure determination $CsNaCu(P_2O_7)$, $Rb_2CuP_2O_7$ and $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$. *European Mineralogical Conference*. Frankfurt am Main, **2012**. - P.173.
- Chernyatieva 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. *International conference «Inorganic Materials»*. Dresden, **2008**. – P. 3 – 143.
- Chernyatieva A. P., Krivovichev S. V., Spiridonova D. V.* The crystal structures of two new synthetic compounds $CsNaCu(P_2O_7)$ and $Rb_2Cu(P_2O_7)$. *International Union of Crystallography*. Madrid, **2011**. – P.124
- Chernyatieva, A. P., Krivovichev, S. V., Yakovenchuk, V. N., Pakhomovsky, Y. A.* Crystal chemistry of a new CaMnMn-dominant member of the whiteite group.

- The 20th General Meeting of the International Mineralogical Association.*
Budapest, **2010**. – V. 6. – P. 716.
- 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 $\text{CsNaCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$. *The V Carpathians Conference and III Central-European Mineralogical Conference.* Miskolc, Acta Mineralogica-Petrographica. **2012**. - V.7. – P.25.
- Chukanov N. V., Krivovichev S. V., Chernyatieva A. P., Möhn G., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Van K. V., Lorenz J. A.* Vendidaite, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from La Vendida copper mine, Antofagasta region, Chile// *Can. Min.* - **2013**. - V. 51. - P. 559 – 568.
- Clark D.L., Hobart D.E., Neu M.P.* Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry // *Chem. Rev.*, - **1995**. - V. 95. - P. 25 – 48.
- Corbridge D. E. C., Lowe E. J.* The infrared spectra of some inorganic phosphorus compounds. *J. Chem. Soc.* – **1954**. V. 2. – P. 493 – 502.
- Effenberger H.* The structure of tripotassiumdicopper(II) hydrogendipyrophosphate. *Z. Kristallogr.* – **1984**. - V. 168. – P. 113 – 119.
- Einstein F.W., Willis A.C.* // *Acta Crystallogr.* – **1981** – B37. – V. 1. – P. 218 – 220.
- Elliott P., Giester G., Rowe R., Pring A.* Putnisite, $\text{SrCa}_4\text{Cr}^{3+}_8(\text{CO}_3)_8\text{SO}_4(\text{OH})_{16}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Western Australia: description and crystal structure // *Mineral. Mag.*, - **2014**. - V. 78. - P. 131 – 144.
- ElMaad A., Boukhari A., Holt E.M.* *Journal of Alloys Compd.* – **1995**. – V. 223. – P. 13 – 17.
- Erragh F.; Boukhari A.; Elouadi B.; Holt E.M.* Crystal structures of two allotropic forms of $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ // *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research.* – **1991**. – V. 21. - № 3. – P. 321 – 326.
- Etheredge M. S., Shiou – Jyh Hwy.* *Inorg. Chem.* – **1995**. – V. 34. – P. 1495 – 1499.
- Fahey J. J., Tunell G.* Bradleyite, a new mineral, sodium phosphate - magnesium carbonate // *Amer. Mineral.* – **1941**. - V. 26. - № 11. - P. 646 – 650.

- Graeber E. J., Rosenzweig A.* The crystal structures of yavapaiite, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, and goldichite, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ // *Amer. Miner.* – **1971**. - V. 56. - P. 1917 – 1933.
- Grey I. E., Mumme W. G., Neville S. M., Wilson N. C., Birch, W. D.* Jahnsite-whiteite solid solutions and associated minerals in the phosphate pegmatite at Hagendorf-Süd, Bavaria, Germany. *Mineral. Mag.* – **2010**. – V. 74. – P. 969 – 978.
- Grice J. D., Dunn P. J., Ramik R. A.* Jahnsite-(CaMnMn), a new member of the whiteite group from Mangualde, Beira, Portugal. *Am. Min.* – **1990**. – V. 75. – P. 401 – 404.
- Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P.C.* Crystal chemistry of sulfate minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* – **2000**. - V. 40. - P. 1 – 112.
- Hawthorne F. C., Cooper M. A., Green D. I., Starkey R. E., Roberts A.C.* Wooldridgeite, $\text{Na}_2\text{CaCu}^{2+}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$: a new mineral from Judkins Quarry, Warwickshire, England. *Mineral. Mag.* – **1999**. – V. 63. – P. 13 – 16.
- Hawthorne F. C.* *Mineralogical Magazine.* - **1998**. – V. 62. – P. 141 – 164.
- Henry P. F., Hughes R. W., Ward S. C., Weller M. T.* RbCuPO_4 - a maximum copper tetrahedral framework adopting the zeotype ABW structure // *Chem. Comm.* - **2000**. – P. 1959 – 1960.
- Hochleitner R., Fehr K.T.* The Keckite problem and its bearing on the crystal chemistry of the Jahnsite group: Mossbauer and electron-microprobe studies. *Can. Mineralogist.* - **2010**. – V. 48. – P.1445 – 1453.
- Huang Q., Hwu S. J.* High-temperature synthesis of two new, $\text{NaRb}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{NaCs}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2$, in molten alkali metal chloride media. *Chem. Materials.* - **2001b**. – V. 13. – P. 1794 – 1799.
- Huang Q., Hwu S.-J., Mo X. H.* High-temperature synthesis of an open-framework compound, $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, by molten-salt methods. *Chemie - International Edition.* - **2001a**. – V. 40. – P. 1690 – 1693.
- Huang Q., Hwu S. J.* Synthesis and characterization of three new layered phosphates, $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$, and $\text{NaCsMn}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{P}_2\text{O}_7$. *Inorg Chem.* – **1998**. – V. 37. – P. 5869 – 5874.
- Hughes J.M., Ni Y.* A high-precision crystal structure refinement of daqingshanite-

- (Ce) from Nkombwa Hill carbonatite, Zambia // *Miner. Mag.*, - **1994**. - V. 58. - P. 493 – 496.
- Huminicki D. M. C., Hawthorne F. C.* The crystal chemistry of phosphate minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* - **2002**. - V. 48. - P. 123 – 254.
- Jahn H. A., Teller E.* Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* – **1937**. - V. 161. – P. 220 – 235.
- Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Marty J.* Lead-tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: IX. Agaite, $\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}\text{Te}^{6+}\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$, a new mineral with CuO5-TeO6 polyhedral sheets // *Amer. Mineral.*, - **2014**. - V. 98. - P. 512 – 517.
- Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Rossman G.R., Nash B.P., Dini M., Jenkins R.A.* Joteite, $\text{Ca}_2\text{CuAl}[\text{AsO}_4][\text{AsO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new arsenate with a sheet structure and unconnected acid arsenate groups // *Miner. Mag.*, - **2013**. - V. 77. - P. 2811 – 2823.
- Kampf A. R., Mills S. J., Rossman G. R., Steele I. M., Pluth J. J., Favreau G.* Afmite, $\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Fumade, Tarn, France: description and crystal structure // *Eur. J. Mineral.* – **2011**. - V. 23. - P. 269 – 277.
- Kampf A.R., Rossman G.R., Steele I.M., Pluth J.J., Dunning G.E., Walstrom R.E.* Devitoite, a new heterophyllosilicate mineral with astrophyllite-like layers from Eastern Fresno County, California // *Can. Mineral.*, - **2010**. - V. 48. - P. 29 – 40.
- Karpov G.A., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Chernyatieva A.P., Anikin L.P., Moskaleva S.V., Filatov S.K.* Oxysulfates of Copper, Sodium, and Potassium in the Lava Flows of the 2012-2013 Tolbachik Fissure Eruption // *Journal of Volcanology and Seismology.* - **2013**. - V. 6. - P.22 – 30.
- Kawahara A., Kageyama T., Watanabe I., Yamakawa.* Structure du monophosphate synthétique de cuivre et de sodium. *Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw.* – **2002**. – V.1. – P. 1 – 123.
- Kerr G. T.* Synthetic Zeolites. *Sci. Amer.* – **1989**. - P. 82 – 87.
- Kerr I. S.* Crystal structure of a synthetic lithium zeolite. *Z. Kristallogr.* – **1974**. - V.

139. – P. 186 – 195.

Klaska R., Jarchow O. Die Kristallstruktur und die Verzwillingung von RbAlSiO_4 . *Z. Kristallogr.* – **1975.** – V. 142. – P. 225 – 238.

Kopilewich V. A, Panchuk T. K, Shchegrov L. N. Uslovija formirovanija $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Zh. Neorg. Khim.* – **1992.** – V. 37. – P. 762 – 766.

Krause W., Effenberger H., Bernhardt H.J., Medenbach O. Skorpionite, $\text{Ca}_3\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$, a new mineral from Namibia: description and crystal structure // *Eur. J. Mineral.*, – **2008.** - V. 20. - P. 271 – 280.

Krivovichev S.V., Britvin, S.N., Burns, P.C., Yakovenchuk, V.N. Crystal structure of rimkorolite, $\text{Ba}[\text{Mg}_5(\text{H}_2\text{O})_7(\text{PO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})$, and its comparison with bakhchisaraitsevite // *Eur. J. Mineral.*, – **2002.** - V. 14. - P. 397 – 402.

Krivovichev S. V. Combinatorial topology of inorganic oxysalts: 0-, 1- and 2-dimensional units with corner-sharing between coordination polyhedra¹⁵⁶ // *Crystallogr. Rev.* – **2004.** - V. 10. - P. 185 – 232.

Krivovichev S. V., Filatov S. K., Semenova T. F. On the systematics of polyions of linked polyhedra // *Z. Kristallogr.* - **1997.** - V.212. - P. 411 – 417.

Krivovichev S.V., Plášil, J. Mineralogy and crystallography of uranium. B sb.: Burns, P.C., Sigmon, G.E. (Eds), Uranium: Cradle to Grave. Mineralogical Association of Canada Short Course Ser., – **2013.** - V. 43. - P. 15 – 120.

Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Mineral. Mag.* – **2013.** - V. 77.

Krivovichev S.V. Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts / *S.V. Krivovichev.* - Oxford : Oxford University Press, **2008.** – P. 303.

Krivovichev S. V. Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts / *S.V. Krivovichev.* - Oxford : Oxford University Press, **2009.**

Krivovichev S. V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Crystallogr.* – **2012.** - V. A 68. - P. 393 – 398.

Krivovichev S. V. Topology of micro porous structures // *Rev. Mineral. Geochem.* – **2005.** – V. 57. - P. 17 – 68.

Krivovichev S.V. Which inorganic structures are the most complex? // *Angew. Chem.*

Int. Ed., - **2014**. - V. 53. - P. 654 - 661.

Krogh A. I. G., Krogh A. E., Norby P., Colella C., Degennaro M. Synthesis and structure of an ABW type thallium aluminosilicate // *Zeolites*. - **1991**. - V.11. - P. 149 – 154.

Lapham D.M., Barns J.H., Downey W. Jr., Finkelman R. B. Mineralogy associated with burning anthracite deposits of Eastern Pennsylvania // *Reports of the Commonwealth of Pennsylvania, Dept. of Environmental Resources, Bureau of Topographic and Geologic Survey, Mineral Resources*. – **1980**. - V. 78. – P. 82.

Lapshin A. E.; Petrova M. A.; Shepelev Yu . F. *Glass Physics and Chemistry*. – **2007**. – V.33. - P. 590 – 595.

Lazic B., Armbruster T., Savelyeva V.B., Zadov A.E., Pertsev N.N., Dzierzanowski P. Galuskinite, $\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{CO}_3)$, a new skarn mineral from the Birkhin gabbro massif, Eastern Siberia, Russia // *Miner. Mag.*, - **2011**. - V. 75. - P. 2631 – 2648.

Liferovich R.P., Pakhomovsky Ya.A., Yakubovich O.V., Massa W., Laajoki K., Gehör S., Bogdanova A.N., Sorokhtina N.V. Bakhchisaraitsevite, $\text{Na}_2\text{Mg}_5[\text{PO}_4]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from hydrothermal assemblages related to phoscorite – carbonatite complex of the Kovdor massif, Russia // *N. Jb. Miner. Mh.*, 2000, Bd. – **2000**. - P. 402 – 418.

Machatschki F. Zyr Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate.- *Cbl. Miner., Geol. und Palaontol. Abt. A*. - **1928**. - P. 97 – 104.

Manoli J.M., Herpin P., Pannetier G. Structure cristalline du sulfate double d'aluminium et de potassium // *Bull. Soc. Chim. de France*. – **1970**. - P. 98 – 101.

McDonald A.M., Back M.E., Gault R.A., Horváth L. Peatite-(Y) and ramikite-(Y), two new Na-Li-Y±Zr phosphate-carbonate minerals from the Poudrette pegmatite, Mont Saint-Hilaire, Quebec // *Can. Mineral.*, - **2013**. - V. 51. - P. 569 – 596.

McDonald A.M., Chao G.-Y., Grice J.D. Abenakiite-(Ce), a new silicophosphate carbonate mineral from Mont Saint-Hilaire, Quebec: description and structure determination // *Can. Mineral.*, **1994**. - V. 32. - P. 843 – 854.

- Michael B. Journal of Applied Crystallography.* – **2004.** – V. 37. - P. 162 – 165.
- Mills S.J., Christy A.G., Genin J.-M.R., Kameda T., Colombo F.* Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // *Miner. Mag.*,¹⁵⁰ **2012 a.** - V. 76. - P. 1289 – 1336.
- Mills S. J., Kampf A. R., Sejkora J., Adams P. M., Birch W. D., Plášil J.* Iangreyite: a new secondary phosphate mineral closely related to perhamite // *Mineral. Mag.* – **2011.** - V. 75. - P. 327 – 336.
- Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Konev A.A., Koneva A.A., Raudsepp M.* Cordylite-(La), a new mineral species in fenite from the Biraya Fe–REE deposit, Irkutsk, Russia // *Can. Mineral.*, - **2012 b.** - V. 50. - P. 1281 – 1290.
- Mills S. J., Sejkora J., Kampf A. R., Grey I. E., Bastow T. J., Ball N. A., Adams P. M., Raudsepp M., Cooper M. A.* Krásnoite, the fluorophosphate analogue of perhamite, from the Huber open pit, Czech Republic and the Silver Coin mine, Nevada, USA // *Mineral. Mag.* - **2012.** - V.76. - P. 625 – 634.
- Miyawaki R., Yokoyama K. and Husdal T.A.* Bastnäsite-(Nd), a new Nd-dominant member of the bastnäsite group from the Stetind pegmatite, Tysfjord, Nordland, Norway // *Eur. J. Miner.*, - **2013.** - V. 25. - P. 187 – 191.
- Mizutani Y.* Volcanic sublimates and incrustations from Showashinzan // *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* – **1962.** - V. 10. - P. 135 – 148.
- Moore P. B., Ito J.* Whiteite, a new species, and a proposed nomenclature for the jahnsite - whiteite complex series. *Mineralogical Magazine.* – **1978.** – V.42. - P. 309 – 323.
- Moore P. B., Ito J.* Whiteite, a new species, and a proposed nomenclature for the jahnsite - whiteite complex series. II. New data on xanthoxenite. III. Salmonsite discredited. *Amer. Mineral.* – **1979.** – V. 64. – P. 465 – 466.
- Orlova A. N.* Chemistry and structural chemistry of anhydrous tri- and tetravalent actinide orthophosphates // *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds.: S. V. Krivovichev, P. C. Burns, I. G. Tananaev, Amsterdam: Elsevier. – **2007.** – P. 315 – 339.
- Pekov I.V., Chukanov N.V., Britvin S.N., Kabalov Yu.K., Göttlicher J., Yapaskurt*

- V.O., Zadov A.E., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. The sulfite anion in ettringite-group minerals: a new mineral species hielscherite, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{SO}_3)\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, and the thaumasite–hielscherite solid-solution series // *Miner. Mag.*, - **2012**. - V. 76. - P. 1133 – 1152.
- Pekov I. V., Levitskiy V. V., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Bryzgalov I. A., Zadov A. E. New nickel-uranium-arsenic mineral species from oxidation zone of the Belorechenskoye deposit, Northern Caucasus, Russia. I. Rauchite, $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // *Eur. J. Mineral.* - **2012**. - V. 24(5). - P. 913 – 922.
- Pigaga A., Juškėnas R., Selskis A. The novel copper ammonium diphosphate – dimorphic $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Phosphorus, Sulfur and Silicon, and the related elements*. - **2002**. – V. 177(5). - P. 1237 – 1243.
- Quarton M., Kolsi A. W. *Acta Crystallogr. C*. - **1983**. – V.39. - P. 664 – 667.
- Quarton M., Kolsi A. W. *Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw*. - **2002**. – V. 1. - P. 1 – 123.
- Quarton M., Kolsi A. W. Structure de l'orthophosphate double $\alpha\text{-NaCuPO}_4$. *Acta Crystallogr. C*. – **1983**. – V. 39. - P. 664 – 667.
- Ranmohotti K.G.S., Mo X., Smith M.K., Hwu S.-J. Synthesis, structure, and magnetic properties of $\text{Cs}_{(2-x)}\text{Rb}_{(x)}\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$): a new series of copper(II) phosphates containing periodic arrays of staggered square-planar CuO_4 trimers // *Inorganic Chemistry* . - V. 45. - № 9. - P. 3665-3670.
- Romming C., Raade G. The crystal structure of heneuite, $\text{CaMg}_5(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ // *N. Jb. Miner. Mh.*, 1986, Bd. – **1986**. - P. 351 – 359.
- Sandström F., Lahti, S. I. Viitaniemipegmatiten i Eräjärvi, Orivesi, Finland. *Litiofilen*. – **2009**. – V. 26. - P. 11 – 38.
- Santha N., Nayar V. U., Keresztury G. Vibrational spectra of $\text{M}^{\text{II}}_3\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}$) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – **1993**. – V. 49. - P. 47 – 52.
- Sanz F., Parada C., Rojo J.M., Ruiz-Valero C., Saez-Puche R. Studies on tetragonal $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, a novel ionic conductor // *J. Solid State Chem.* – **1999**. – V. 2. – P. 604 – 611.

- Schroeder L.W., Mathew M., Brown W.E.* XO_4^{n-} ion hydration. The crystal structure of $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ // *J. Phys. Chem.* – **1978.** - V. 82. - P. 2335 – 2340.
- Shatskiy A., Borzdov Yu.M., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Ohtani E., Palyanov Yu.N.* Phase relations in the system $\text{FeCO}_3\text{-CaCO}_3$ at 6 GPa and 900-1700 °C and its relation to the system $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ // *Amer. Mineral.*, - **2014.** - V. 99. - P. 773 – 785.
- Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Higo Y., Borzdov Yu.M., Funakoshi K., Palyanov Yu.N., Ohtani E.* Melting and subsolidus phase relations in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3(\text{H}_2\text{O})$ at 6 GPa and the stability of $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ in the upper mantle // *Amer. Mineral.*, - **2013 b.** - V. 98. - P. 2172 – 2182.
- Shatskiy A., Sharygin I.S., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Borzdov Yu.M., Shcherbakova A.V., Higo Y., Funakoshi K., Palyanov Yu.N., Ohtani E.* The system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$ at 6 GPa and 900-1450 °C // *Amer. Mineral.*, - **2013 c.** - V. 98. - P. 1593 – 1603.
- Shatskiy A., Sharygin I.S., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., Ohtani E.* New experimental data on phase relations for the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ at 6 GPa and 900–1400 °C // *Amer. Mineral.*, - **2013 a.** - V. 98. - P. 2164 – 2171.
- Sheldrick G.M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.*, - **2008.** - V. A 64. - P. 112 – 122.
- Sheldrick G. M.* SHELX-97 Programs for Crystal Structure Analysis. – Gottingen: Institute of Inorganic Chemistry, University of Gottingen, **1997.**
- Shoemaker G. L., Kostiner E., Anderson J. B.* The crystal structure of potassium copper (II) phosphate KCuPO_4 , an example of a three-dimensional network. *Z. Kristallogr.* – **1980.** - V. 152. – P. 317 – 332.
- Shvanskaya L., Yakubovich O., Ivanova A., Baidya S., Saha-Dasgupta T., Zvereva E., Golovanov A., Volkova O., Vasiliev A.* Copper rubidium diphosphate, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: synthesis, crystal structure, thermodynamic and resonant properties. - **2013**, *New J. Chem.*, - V. 37. – P. 2743 – 2750.

- Shvanskaya L.V., Yakubovich O.V. Urusov V.S.* A new microporous rubidium copper diphosphates $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$. *Doklady Physical Chemistry*. – **2012**. V. 442(1). - P. 19 – 26.
- Spirlet M. R., Rebizant J., Liegeois - Duyckaerts, M.* *Acta Crystallogr. C*. – **1993**. – V. 49. - P. 209 – 211.
- Stoiber R.E., Rose W.I., Jr.* Fumarole incrustations at active Central American volcanoes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – **1974**. - V. 38(4). - P. 495 – 516.
- Szymanski J.T., Roberts A.C.* The crystal structure of voggite, a new hydrated Na-Zr hydroxide-phosphate-carbonate mineral // *Mineral. Mag.*, - **1990**. - V. 54. - P. 495 – 500.
- Tait K. T., Barkley M. C., Thompson R. M., Origlieri M. J., Evans S. H., Prewitt C. T., Yang H.* Bobdownsite, a new mineral species from Big Fish river, Yukon, Canada, and its structural relationship with whitlockite-type compounds // *Can. Mineral.* – **2011**. -V.49. - P. 1065 – 1078.
- Tananaev I. G.* Stabilization of radioactive salt-containing liquid and sludge waste on the ceramic matrices. *Minerals as Advanced Materials I* / Ed.: S. V. Krivovichev. *Springer*. – **2008**. - P. 219 – 220.
- West D.V., Huang Q., Zandbergen H.W., McQueen T.M., Cava R.J.* Structural disorder, octahedral coordination and two-dimensional ferromagnetism in anhydrous alums // *J. Solid State Chem.* – **2008**. - V. 181. - P. 2768 – 2775.
- Yakovenchuk V. N.; Keck E.; Krivovichev S. V.; Pakhomovsky Y. A.; Selivanova E. A.; Mikhailova J. A.; Chernyatieva A. P.; Ivanyuk G. Yu.* Whiteite-(CaMnMn), Whiteite-(CaMnMn), a new mineral from the Hagendorf-Süd granitic pegmatite, Germany// *Min.Mag.* - **2012**. – V. 76. - P. 2761 – 2770.
- Yakubovich O. V., Belokoneva E. L., Tsirel'son V. G., Urusov V. S.* Electron density distribution and chemical bond in maricite NaFePO_4 . *Vestnik M. Univ., Geol.* – **1992**. - V 47. - P. 46 – 56.
- Yakubovich O.V.* Phosphates with amphoteric oxocomplexes: from structural features to genetic conclusions // *Z. Kristallogr.* - **2008**. - V. 223. - P. 126 – 131.
- Yudintsev S. V., Stefanovsky S. V., Ewing R. C.* Actinide host phases as radioactive

- waste forms // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds.: S. V. Krivovichev, P. C. Burns, I. G. Tananaev, Amsterdam: Elsevier. – 2007. - P. 457 – 490.
- Асабина Е.А.* Синтез, строение и свойства каркасных фосфатов щелочных металлов, d-переходных металлов IV группы и железа: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Н.Новгород, **2006**. — 160 с.
- Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия : учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. школа, 1988. - 640 с.: ил.
- Белов, Н.В.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. - Москва: Изд-во АН СССР, **1961**. - 67 с.
- Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. - Москва: Недра, **1976**. - 334 с.
- Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. – Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951. - 320 с.: ил.
- Большое трещинное Толбачинское извержение :1975- 1976 гг., Камчатка / ред. С. А. Федотов, Г. Б. Флеров, А. М. Чирков; ИВ д-ца АН СССР. - М. : Наука, **1984**. - 637 с.*
- Бритвин С. Н., Пахомовский Я. А., Богданова А. Н., Соколова Е. В.* Гирвасит - новый карбонат-фосфат натрия, кальция и магния из карбонатитов Ковдорского массива (Кольский п-ов) // *Минерал.журн.* – **1990**. - Т. 12. - № 3. - С. 79 – 83.
- Бритвин С.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н., Хомяков А.П., Краснова Н.И.* Римкорольгит $(Mg,Mn)_5(Ba,Sr,Ca)(PO_4)_4 \cdot 8H_2O$ - новый минерал из Ковдорского железорудного месторождения, Кольский полуостров // *Записки РМО.* – **1995**. - Т. 124. - № 1. - С. 90 – 95.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Кривовичев С.В.* Открытие новых минералов в 2000-2010 гг.: статистика, сущность, лидеры // *ЗРМО.* – **2012**. - №2. – С. 32 – 41.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Минералы вулканических эксгаляций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975-1976 гг.) // *ЗВМО.* – **1993**. - №4. - С. 68 – 76.
- Волгутов В.Ю.* Разработка новых материалов на основе фосфатов со структурой

$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), устойчивых в условиях высоких температур, тепловых “стрессов” и радиаций: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / В.Ю. Волгутов. — Н.Новгород., — 150 с.

Воронков А.А., Жданова Т.А., Пятенко Ю.А. Уточнение кристаллической структуры вилсонита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ и некоторые особенности состава и строения цирконосиликатов // Кристаллография. – **1974**. - Т.19. - Вып.2. - С. 252 — 259.

Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. – **1975**. - Т.20. - Вып.3. - С. 556 – 566.

Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. О принципах формирования смешанных каркасов и их формуле // Докл. АН СССР. – **1974**. - Т.219. - №3. - С. 600 — 603.

Воронков А.А., Сизова Р.Г., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. Щелочные боросиликаты циркония и скандия // Кристаллография. – 1973. - Т.18. - Вып.1.

Кривовичев С. В. Геометрия и энергия пятерной координации Cu^{2+} в природных соединениях меди / С.В. Кривовичев // Тез.докл. к IX съезду минералогического общества при РАН. – Санкт-Петербург. - **1999**. – С. 306 – 307.

Кривовичев С. В. Использование диаграм Шлегеля для описания и классификации кристаллических структур минералов / С.В. Кривовичев // ЗВМО. – **1997**. - Т. 126. - № 2. - С. 37-46.

Кривовичев С. В., Филатов С. К., Бернс П. К. Ян-Теллеровское искажение полиэдров меди в структурном типе аллюодита: кристаллическая структура брадачекита, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ // ЗРМО. - **2001**. - Т. 130. - № 5. – С. 1 – 8.

Кривовичев С. В., Чернятьева А. П., Бритвин С. Н., Яковенчук В. Н., Кривовичев В. Г. Уточнение кристаллической структуры бонштедтита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ // Записки РМО. – **2013**. - 142(1). - С. 46 – 54.

Курова Т. А., Шумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Пятенко Ю. А. О

- кристаллической структуре сидоренкита $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ // Докл. АН СССР. – **1980 а.** - Т. 251. - № 3. - С. 605 – 607.
- Курова Т. А., Шумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Пятенко Ю. А.* Уточнение кристаллической структуры сидоренкита $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ // Минерал. журн. – **1980 б.** - Т. 2. - № 6. - С. 65 – 70.
- Либау Ф.* Структурная химия силикатов. – Москва: Мир, **1988.** - 357 с.
- Мурашко М. Н., Пеков И. В., Кривовичев С. В., Чернятьева А. П., Янаскурт В. О., Задов А. Е., Зеленский М. Е.* Стектит $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$: находка на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия), установление статуса минерального вида и кристаллическая структура // *Записки РМО.* - **2012.** - 141(4). - С. 36 – 44.
- Пеков И. В., Олысыч Л. В., Чуканов Н. В., Ван К. В., Пуцаровский Д. Ю.* Деммайерит $\text{Na}_4[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{PO}_4, \text{CO}_3)\text{SUB}>1-x \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($x < 0.5$)-новый минерал группы канкринита из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // *Записки РМО.* – **2010.** - Т. 139. - Вып. 4. - С. 63 – 74
- Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев: Наукова Думка, **1966.** - 520 с.
- Поваренных А.С.* Современная кристаллохимическая классификация силикатов // *Геол.журн.* - **1977.** - Т.37. - Вып. 5. – С. 45 – 69
- Пуцаровский Д. Ю.* Структурная минералогия силикатов // Соросовский образовательный журнал. - **1998.** - № 3. – С. 83 – 91.
- Пуцаровский Д. Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. – Москва: Недра, **1986.** - 160 с.
- Ретина С. А., Попова В. И., Чурин Е. И., Белогуб Е. В., Хиллер В. В.* Флоренсит- (Sm) , $(\text{Sm}, \text{Nd})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ -новый минерал группы алуниита-ярозита с Приполярного Урала // *Записки РМО.* – **2010.** - Т. 139. - Вып. 4. - С. 16-25.
- Сандомирский П.А.* Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. - Москва: Наука, **1984.** - 205 с.
- Селиванова Е.А.* Обменные процессы и эволюция титаносиликатов в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах: дис. ... канд. геол.-мин.

- наук: 25.00.05. — Санкт-Петербург, 2012. — 220 с.
- Смирнов М.А., Шковров С.В., Троянов С.И.* // *Кристаллография.* – **1988.** – Т. 33. – № 2. – С. 502 – 503.
- Смолеговский, А.М.* История кристаллохимии фосфатов. – Москва: Наука, **1986.** – 262 с.
- Соколова Е. В., Егоров-Тисменко Ю. К.* Кристаллическая структура гирвасита // Докл. АН СССР. – **1990.** - Т. 311. - № 6. - С. 1372 – 1376
- Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллическая структура гирвасита // Докл. АН СССР . – **1990.** - Т. 331. - С. 1372 – 1376.
- Соколова Е. В., Хомяков А. П.* Кристаллическая структура нового минерала $\text{Na}_3\text{Sr}[\text{PO}_4](\text{CO}_3)$ из группы бредлиита // Докл. АН СССР. – **1992.** - Т. 322. - № 3. - С. 531 – 535.
- Спиридонова Д.В.* Кристаллохимия и ионообменные свойства природных титаносиликатов групп зорита и иванюкита и их синтетических аналогов: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.05. — С.-Петербург, **2010.** — 222 с.
- Турова, Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах. – Москва: ЧеРо, **2002.** - 89 с.
- Флейшер, М.* Словарь минеральных видов; пер. с англ. М. Горская. – Москва: Мир, **1990.** - 223 с.
- Хомяков А. П., Александров В. Б., Краснова Н. И., Ермилов В. В., Смольянинова Н. Н.* Бонштедтит $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ -новый минерал // ЗВМО. – **1982.** - Т. 111. - № 4. - С. 486 – 490.
- Хомяков А. П., Полежаева Л. И., Соколова Е. В.* Крофордит $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ - новый минерал семейства бредлиита // ЗВМО. – **1994.** - Т. 123. - № 3. - С. 107 – 111.
- Хомяков А. П., Семенов Е. И., Казакова М. Е., Шумяцкая Н. Г.* Сидоренкит $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ - новый минерал // ЗВМО. – **1979.** - Т. 108. - № 1. - С. 56 – 59.
- Чернятьева А. П., Кривовичев С. В., Бритвин С. Н.* Кристаллическая структура каттиита $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$ // Записки РМО. – **2013.** - Т. 142. - № 2. - С. 120 – 128.

- 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' $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. В кн.: тез. докл. International Conference on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals., С.-Петербургб. **2011.** - С.79.
- 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 В кн.: тез. докл. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, **2010.** - С. 123 – 126.
- Чернятьева А. П., Кривовичев С. В., Спиридонова Д. В.* Синтез и кристаллохимия новых фосфатов меди и цезия. В кн.: тез. докл. XX молодежной научной конференции, им. Академика Кратца. Петрозаводск, **2009.** - С. 36 – 38.
- 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 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. В кн.: тез. докл. X конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека". Москва, **2010.** - С. 13.
- Чернятьева А. П., Спиридонова Д. В., Кривовичев С. В.* Кристаллохимия нового медного диортофосфата рубидия $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. В кн.: тез. докл. «Кристаллическое твердое и не кристаллическое состояние минерального вещества». Сыктывкар, **2012.** - С. 36 – 39.
- Чернятьева А. П., Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В.* Новые соединения фосфатов щелочных металлов: синтез и кристаллохимии. В кн.: тез. докл. Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. – **2012.** - С.17.
- Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф., Котляров В.А., Белогуб Е.В., Вилисов В.А., Клюев А.Ю.* Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение седьмое) // Уральский

минералогический сборник. - Миасс, **1995**. - № 4. - С. 3 – 28.

Чинь Тхи Ле Тхы, Надежина Т. Е., Победимская Е. А., Хомяков А. П.

Кристаллохимические особенности бредлиита, сидоренкита и бонштедтита

// *Минерал. журн.* - **1984**. - Т. 6. - № 5. - С. 79 – 84.

Шеляпина М. Г., Сирецкий М. Ю. Влияние атомов 3d-металлов на геометрию,

электронную структуру и стабильность кластера $Mg_{13}H_{26}$ // *Физика*

твёрдого тела. –**2010**. – Т. 52. – № 9. – С. 1855 – 1860.

Щербакова Е.П., Баженова Л.Ф., Чесноков Б.В. Годовиковит $NH_4(Al,Fe)(SO_4)_2$ -

новый аммоний содержащий сульфат // *ЗВМО.* – **1988**. - № 2. - С. 208 –

211.