

Секция «Геология»

Кристаллохимические, симметричные и топологические корреляции в ряду натисит $\text{Na}_2\{\text{TiO}[\text{SiO}_4] - (\text{H}_2\text{O})\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O}[\text{PO}_4])\} - (\text{Rb}, \text{H}_2\text{O})\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O}[\text{PO}_4])\}$

Яковлева Екатерина Владимировна

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия
E-mail: tanuyamba@mail.ru

В рамках работ по анализу особенностей кристаллохимии ванадия в корреляции с условиями образования ванадиевых минералов и «минералогически вероятных» синтетических разновидностей [1], исследованы особенности кристаллохимии ванадилфосфата рубидия $(\text{Rb}, \text{H}_2\text{O})\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O}[\text{PO}_4])\}$ [2] – новой моноклинной разновидности в ряду ванадилфосфатов щелочных металлов с общей формулой $A_x(\text{VO})[\text{PO}_4](\text{H}_2\text{O})_n$ (A – атом щелочного металла), обладающих каталитическими, электрохимическими и необычными магнитными свойствами.

Минерал натисит $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ является индикатором щелочных условий кристаллогенезиса. Его тетрагональная кристаллическая структура образована слоями из делящих кислородные вершины и чередующихся вдоль направлений [100] и [010] полуоктаэдров Ti и тетраэдров Si. В направлении оси c Ti/Si/O слои чередуются со слоями из атомов Na. В [3] показано, что структурный тип натисита $A_2\{M\text{O}[T\text{O}_4]\}$ ($A = \text{Na}, \text{Li}; M = \text{Ti}, \text{V}; T = \text{Si}, \text{Ge}$) чрезвычайно устойчив: изотипные фазы могут быть реализованы при замене атомов всех типов (A , M и T) в катионной подрешетке кристаллической структуры ($\text{Na}_2\{\text{TiO}[\text{GeO}_4]\}$, $\text{Li}_2\{\text{TiO}[\text{SiO}_4]\}$, $\text{Li}_2\{\text{TiO}[\text{GeO}_4]\}$, $\text{Li}_2\{\text{VO}[\text{SiO}_4]\}$). В базисной проекции кристаллические структуры натисита $\text{Na}_2\{\text{TiO}[\text{SiO}_4]\}$ и также тетрагонального водного ванадилфосфата $(\text{H}_2\text{O})\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O}[\text{PO}_4])\}$ практически идентичны. Основное различие рассматриваемых построек проявляется в направлении осей c их элементарных ячеек и состоит в достраивании координации катиона V^{5+} до октаэдрической (дополнительный атом кислорода молекулы воды в межслоевом пространстве на расстоянии $\text{V} - \text{O} = 2.233 \text{ \AA}$), а также межслоевом внедрении «цеолитных» молекул H_2O на место атомов Na в натисите. В результате такой формальной трансформации при одновременной замене атомов Si на атомы P в тетраэдрах несколько уменьшаются величины параметров $a(b)$ элементарной ячейки фазы $(\text{H}_2\text{O})\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O}[\text{PO}_4])\}$ в сравнении с таковыми натисита (6.485 и 6.202 \AA); параметр же c существенно увеличивается от 5.099 \AA в натисите до 7.410 \AA в структуре ванадилфосфата.

Новая фаза $(\text{Rb}, \text{H}_2\text{O})\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O}[\text{PO}_4])\}$ также характеризуется структурой ламельного типа, где между слоями той же топологии из делящих вершины октаэдров $[\text{VO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{PO}_4]$ тетраэдров располагаются атомы Rb и молекулы H_2O . В данном случае, внедрение атомов Rb в межслоевое пространство приводит к моноклинному искажению структуры и частичному восстановлению ванадия.

Предлагается общая кристаллохимическая формула для Rb интеркалатов на основе $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $[\text{Rb}_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}]\text{V}_{1-x}^{\text{V}}\text{V}_x^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)$, $x \leq 0.5$, отражающая тот факт, что количество восстановленного ванадия и молекул воды в межслоевом пространстве определяется количеством внедренных атомов рубидия.

Литература

1. Якубович О.В. Структурный типоморфизм амфотерных оксокомплексов в литофильной геохимической системе кристаллогенезиса: генетическая кристаллохимия ванадия // Проблемы кристаллологии. М.: ГЕОС, 2009. вып. 6. С. 101-120.
2. Якубович О.В., Яковлева Е.В., Япаскурт В.О., Димитрова О.В. Кристаллическая структура $[Rb_{0.24}(H_2O)_{0.76}]VO(H_2O)(PO_4)$ – новой моноклинной разновидности в ряду слоистых ванадилфосфатов // Кристаллография (в печати).
3. Massa W., Yakubovich O.V., Dimitrova O.V. Crystal structure of a new sodium vanadyl(IV) fluoride phosphate $Na_3\{V_2O_2F[PO_4]_2\}$ // Solid State Sciences, 2002. V. 4, P. 495-501.