

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ АРСЕНАТОВ АЛЮМИНИЯ¹

© 2021 г. И. Э. Грей^{1,*}

¹CSIRO Minerals, Private Bag 10, Clayton South, Victoria, Australia

*E-mail: ian.grey@csiro.au

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 08.06.2020 г.

Водные природные арсенаты алюминия образуют небольшую, но структурно разнообразную группу. В ней объединяются как мансфельдит, $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с изолированными Al-октаэдрами, связанными только с AsO_4 -тетраэдрами, так и родственные фармакоалюмиту минералы с тетраэдрическими кластерами из связанных по ребрам октаэдров. Между этими крайними членами расположены структурные типы представителей супергрупп церулеита, $\text{CuAl}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, с плоскими кластерами из четырех связанных по ребрам октаэдров и структуры, производные от фармакоалюмита, с кластерами полиоксометалатного типа. Интересной особенностью этих структур являются их высокая эластичность и стойкость к связанным с температурными воздействиями поворотами октаэдрических кластеров вокруг разделенных с AsO_4 -тетраэдрами общих вершин. Отмеченный эффект проявляется в очень высоких величинах коэффициентов отрицательного термического расширения (ОТР), что позволяет отнести эти минералы к классу сверх-ОТР-материалов. Связанные с фармакоалюмитом минералы характеризуются открытыми каркасными или слоистыми структурами с высоким содержанием цеолитной воды, и их нагревание проявляется в фазовых изменениях, сопровождающихся дегидратацией, взаимным смещением слоев и поворотами гетерополиэдрических комплексов. Различные структурные типы систематизированы на основе состава их октаэдрических комплексов $\text{AlO}_{m/n}(\text{OH})_{p/q}(\text{H}_2\text{O})_{r/s}$, где m , p и r – количества соответствующих лигандов в октаэдре, а n , q и s – их координационные числа, усредненные по всем неэквивалентным в структуре Al-октаэдрам. В результате изменение отношений лиганд/Al с 4 в мансфельдите до 2.5 фармакоалюмите проявляется в увеличении степени конденсации октаэдров, связанной с усилением их дегидратации.¹

DOI: 10.31857/S0023476121010082

¹ Полный текст статьи опубликован в английской версии журнала, Crystallography Reports. 2021. V. 66. № 1.