
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

КАКОКСЕНИТ – СЛОЖНЫЙ ФОСФАТ С МОДУЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2022 г. Д. чл. М. С. Авдонцева^{1, *}, д. чл. С. В. Кривовичев^{1, 2, **},
д. чл. М. Г. Кржижановская^{1, ***}, В. Н. Бочаров^{3, ****},
Н. С. Власенко^{3, ****}, Д. В. Спиридонова^{4, *****}

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр “Геомодель”,
ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр “Рентгенодифракционные
методы исследования”, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

*e-mail: m.avdontceva@spbu.ru

**e-mail: skrivovi@mail.ru

***e-mail: krzhizhanovskaya@mail.ru

****e-mail: spbu.geomodel@gmail.com

*****e-mail: daria.spiridonova@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, высокотемпературной рентгенографии, микронзондового анализа, инфракрасной спектроскопии (ИКС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы кристаллохимические особенности какоксенита из карьера Тешков (Богемия, Чехия). Кристаллическая структура какоксенита (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, $a = 27.5677(4)$ Å, $c = 10.5364(3)$ Å, $V = 6934.64(16)$ Å³) уточнена до $R_1 = 0.052$ по 4637 независимым рефлексам. В основе кристаллической структуры выделяют два независимых структурных блока, образующих открытый пористый каркас (минимальный свободный диаметр пор равен 15.1 Å). Кристаллическая структура какоксенита стабильна до 190 °С. Эмпирическая формула минерала (расчет по 17 атомам Р) определена как $(\text{Fe}_{19.98}\text{Al}_{4.97})_{\Sigma 24.95}\text{O}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH}_{8.52}\text{Cl}_{3.48})_{\Sigma 12}(\text{H}_2\text{O})_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 50$). Наиболее интенсивные полосы в диапазоне от 400 до 1200 см⁻¹ в ИК- и КР-спектрах соответствуют деформационным и валентным колебаниям фосфатных групп, а наличие воды в структуре отчетливо подтверждается присутствием интенсивной полосы в ИК-спектре в районе 1642 см⁻¹ (колебания О–Н связи), а также полосы поглощения с максимумом 3357 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связи Fe(Al)–ОН и молекул H₂O. Расчет структурной сложности какоксенита, проведенный как отдельно для каркаса, так и с учетом позиций атомов водорода, относящихся к каркасу, показывает, что структура какоксенита является весьма сложной (2312.464 бит/ячейку для полного каркаса).

Ключевые слова: какоксенит, структурная сложность, рентгеноструктурный анализ, открытый пористый каркас

DOI: 10.31857/S0869605522060028

ВВЕДЕНИЕ

Какоксенит $\text{Fe}_{24}^{3+}\text{AlO}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 50-75$) – сложный гидратированный фосфат железа и алюминия – неоднократно упоминался и упоминается в материаловедческих работах как пример соединения с уникальным пористым нететраэдрическим каркасом с размером пор, превышающим 15 \AA , т.е. переходящим диапазон микропористых структур и приближающийся к нано- и мезопористым (Anderson et al., 1995; Cooma, 1997; Lu et al., 2006; Natarajan, Mandal, 2008; Wang et al., 2014; Hawthorne et al., 2019). Какоксенит был впервые описан в качестве минерального вида австрийским химиком и фармацевтом Йозефом Иоганном Стейнманном (Steinmann, 1826) в образцах из рудника Хрбек в Центральной Богемии (Чехия) (на этом месторождении также открыт бераунит $\text{Fe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Более точная формула какоксенита – $\text{Fe}_{24}^{3+}\text{AlO}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 51$) – была выведена только в 1983 году после расшифровки кристаллической структуры этого минерала, проведенной П.Б. Муром в Ж. Шеном (Moore, Shen, 1983). Им удалось уточнить структуру до кристаллографического параметра сходимости $R_1 = 0.118$ и выявить основные кристаллохимические особенности минерала. В частности, оказалось, что кристаллическая структура какоксенита представляет собой открытый электронейтральный каркас, образованный координационными полиэдрами железа, алюминия и фосфора, полости в котором заполнены молекулами воды (точную конфигурацию которых установить не удалось). П.Б. Мур и Ж. Шен (Moore, Shen, 1983) представили какоксенитовый каркас как построенный из двух типов фундаментальных блоков, один из которых родственен фрагментам структуры митридатита $\text{Ca}_2\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а другой имеет близкие аналоги в кристаллических структурах амарантита $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_2\text{O}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, лейкофосфита $\text{KFe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и мелонжозефита $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$.

Искусственный аналог какоксенита пока не удалось синтезировать, а физико-химические свойства природного образца (в частности, температурная устойчивость и адсорбционная способность) были предметом исследования в работе (Szostak et al., 1989). Образец нагревался до 200, 350 и 750 °С, после чего анализировался фазовый состав полученных продуктов. На дифрактограмме, снятой при 200 °С присутствовало всего два дифракционных пика какоксенита, тогда как на дифракционной картине, полученной при 350 °С, – уже только один. Авторами была отмечена высокая гидрофильность какоксенита, в связи с чем процесс абсорбции углеводородов (гексана и циклогексана) был сильно затруднен. В настоящее время какоксенит по причине своей низкой термической устойчивости не рассматривается в качестве перспективного адсорбента (Cooma, 1995), ввиду наличия более стабильных микропористых материалов (например, титаносиликатов (Kuznicki et al., 2001; Spiridonova et al., 2012)). Однако какоксенит по-прежнему привлекает внимание как пример природного вещества с уникальной структурой с фактически беспрецедентным среди минералов и редким среди синтетических кристаллических материалов диаметром каналов (Hawthorne et al., 2019).

В данной работе представлены результаты уточнения кристаллической структуры какоксенита, данные высокотемпературной терморентгенографии, инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, а также данные о химическом составе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материал

Исследованный в данной работе образец какоксенита найден в карьере Тешков (Богемия, Чехия) и приобретен одним из авторов (С.В.К.) на минералогической выставке в г. Яхимов (Чехия). Образец представляет собой сферические радиальные-лучистые агрегаты золотисто-желтых игольчатых кристаллов какоксенита толщиной не более 20 мкм (рис. 1).

ИК- и КР-спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния света для какоксенита получены с использованием спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (твердотельный лазер, $\lambda = 532$ нм, мощность 100 мВт). Калибровка прибора выполнялась по Si-эталоны (520.7 см⁻¹). Съемка образца проводилась при комнатной температуре и без заданной ориентировки. Диапазон регистрации спектров составил 50–4000 см⁻¹, мощность на образце 8 мВт, время накопления данных – до 10 с, количество повторов от 2 до 10.

ИК-спектры какоксенита были сняты при помощи ИК Фурье спектрометра Bruker Vertex 70. Спектры были получены с прессованной таблетки KBr (200 мг) с добавлением 3–5 мг какоксенита. Диапазон регистрации спектров составил 400–4500 см⁻¹.

Химический состав

Исследование химического состава какоксенита выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного спектрометром для энергодисперсионного анализа X-Max 20 (диаметр пучка 5 мкм, напряжение и сила тока 20 кВ, 1.0 нА, соответственно). Данные были получены с полированных срезов кристаллов; в качестве эталонов использовались следующие стандарты: FeS₂(Fe), Al₂O₃ (Al), InP (P) и NaCl (Cl). В связи с сильной разупорядоченностью молекул воды в полостях каркаса какоксенита, содержание внекаркасной воды было определено исходя из суммы анализа приведенной к 100 мас. % и с учетом литературных данных. Вода, входящая в состав каркаса, уточнялась исходя из структурных данных.

Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура какоксенита изучалась с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLab Synergy-S, оснащенного высокостабильным микрофокусным источником излучения PhotonJet-S (CuK_α излучение, 50 кВ и 1.0 мА). Данные собирались при 100 К с помощью высокоскоростного детектора HyPix-6000HE прямого действия. Съемка при низкой температуре проводилась с попыткой более точного определения позиций молекул воды, которая, к сожалению, не увенчалась успехом. Обработка полученных данных, в том числе введение поправки на поглощение, было выполнено с использованием программного обеспечения CrysAlisPro (Agilent, 2014). Структура решена и уточнена с помощью программного комплекса SHELX (Sheldrick, 2015), инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomatoev et al., 2009) до R_1 0.052 по 4637 независимым рефлексам [$I \geq 2\sigma(I)$]. Стоит отметить, что часть позиций атомов кислорода в полостях каркаса была уточнена, но, учитывая сильную разупорядоченность и, как следствие, низкую заселенность позиций, было принято решение не указывать эти данные в таблицах. Кристаллографические данные, а также параметры уточнения структуры какоксенита, представлены в табл. 1, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов, заселенности и суммы валентностей связей отражены в табл. 2, основные межатомные расстояния даны в табл. 3. Расчет структурной сложности для какоксенита проводился с использованием программного комплекса TOPOS (Blatov et al., 2014).

Высокотемпературная терморентгенография

Исследование высокотемпературного поведения какоксенита выполнено с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (CoK_α излучение, 40 кВ/30 мА, геометрия Брэгга-Брентано, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX Ultra). Образец осаждался с помощью гексановой суспензии на платиновую подложку. Съемка проводилась на воздухе в температурном диапазоне 20–750 °С с шагом по температуре 10 до 250 °С и с шагом 25 °С при дальнейшем исследовании. Параметры элементарной ячейки уточнялись при каждой температуре методом Ритвельда с использованием программного комплекса TOPAS 4.2 (Bruker, 2009). Фон был

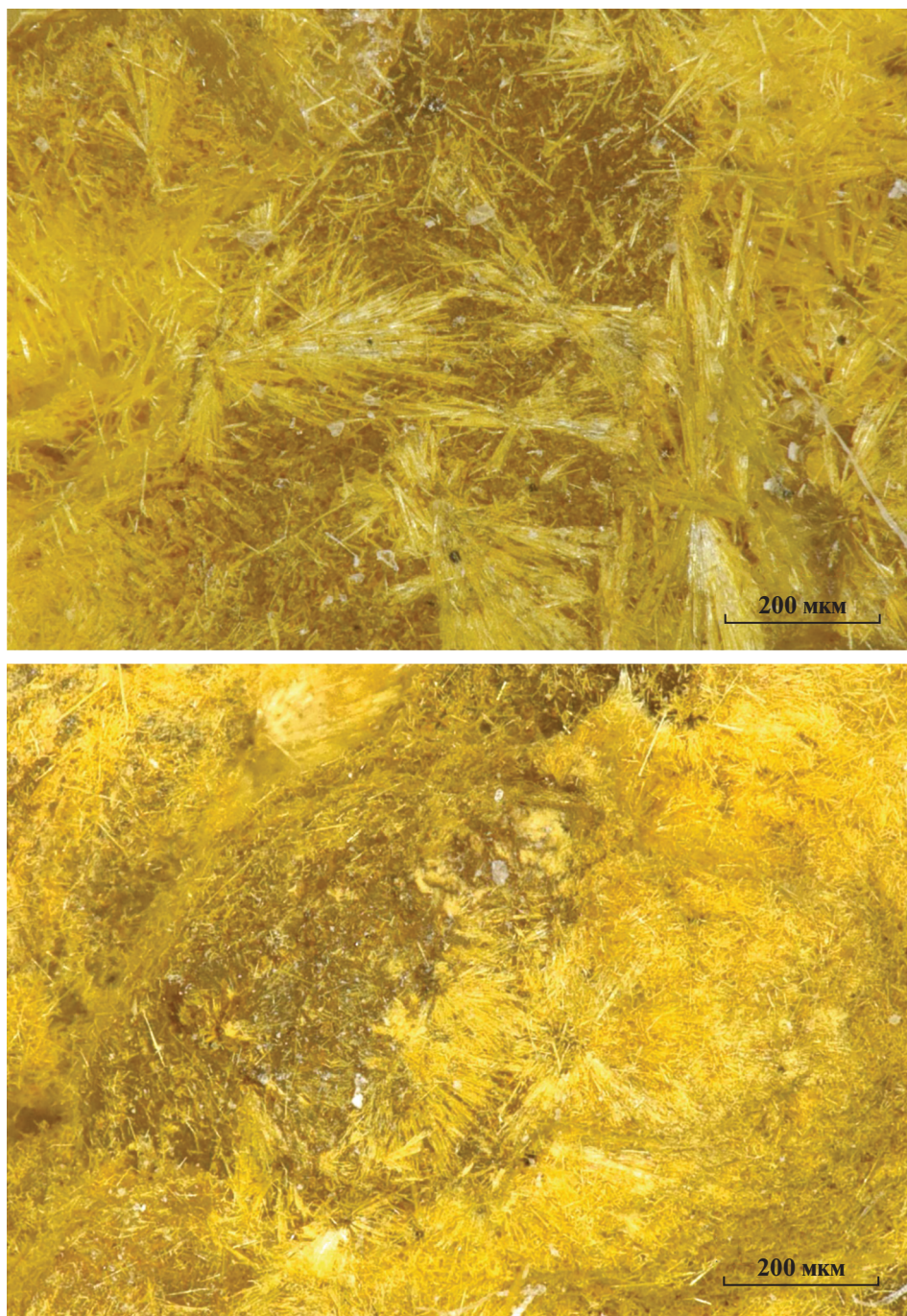


Рис. 1. Желтые кристаллы какохенита.

Fig. 1. Yellow crystals of cacoхenite.

Таблица 1. Кристаллографические данные и экспериментальные параметры для какоксенита
Table 1. Crystallographic data and structure refinement parameters for cacoxenite

Сингония, пр.гр., Z	Гексагональная, $P6_3/m, 2$
Температура, К	100
$a, c, \text{Å}$	27.5677(4), 10.5364(3)
$V, \text{Å}^3$	6934.6(2)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.840
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{CuK}\alpha$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	19.060
$F(000)$	3745.0
Пределы 2Θ , град	7.406–140.00
Пределы h, k, l	$-30 \leq h \leq 32, -33 \leq k \leq 24, -12 \leq l \leq 4$
Число отражений измеренных (N_1), $R_{\text{int}}/\text{независимых с } I \geq 2\sigma(I)$ (N_2)	26790, 0.0730/4637
R_{sigma}	0.0479
Количество уточняемых параметров	363
R_1/wR_2 по N_1	0.0688/0.1482
R_1/wR_2 по N_2	0.0517/0.1383
S	1.068
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	1.80, -0.49

описан с помощью полинома Чебышева 12 степени. Программа TEV (Langreiter, Kahlenberg, 2014) использовалась для расчета коэффициентов тензора термического расширения и дальнейшей визуализации фигуры коэффициентов термического расширения и ее главных сечений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ИК- и КР-спектроскопия

КР- и ИК-спектры какоксенита (рис. 2 и 3) по относительным интенсивностям и положениям полос в целом хорошо согласуются с данными, полученными ранее Р.Л. Фростом с соавторами (Frost et al., 2003) и Н.В. Чукановым (Chukanov, 2014). Наиболее интенсивные полосы в диапазоне от 400 до 1200 см^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям фосфатных групп. В ИК-спектре интенсивная полоса в районе 1059 см^{-1} , а также плечо при 1101 см^{-1} и малоинтенсивная полоса при 1207 см^{-1} соответствуют асимметричным валентным колебаниям (ν_3) в тетраэдрах PO_4 ; в КР-спектре колебания данного типа отражают полосы при 1081, 1118 и 1153 см^{-1} . К симметричным валентным колебаниям на ИК-спектре можно отнести малоинтенсивную полосу при 975 см^{-1} , а также плечо при 1012 см^{-1} ; в КР-спектре к ν_1 -колебаниям относятся полосы средней интенсивности при 1024 и 961 см^{-1} . К деформационным колебаниям связи Р–О (ν_4) по-видимому относятся полосы с частотами 568 и 587 см^{-1} в ИК-спектре и 467 и 573 см^{-1} в КР-спектре. К деформационным колебаниям ν_2 можно отнести полосы при 347 и 406 см^{-1} в КР-спектре и при 440 см^{-1} в ИК-спектре. Полосы в низкочастотной области КР-спектра связаны с решеточными модами.

Наличие воды в структуре отчетливо подтверждается присутствием интенсивной полосы в ИК спектре в районе 1642 см^{-1} (колебания О–Н связи в молекулах воды), кроме того, интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом при 3357 см^{-1}

Таблица 2. Координаты и изотропные параметры смещения атомов (\AA^2), заселенность позиций и суммы валентностей связей (СВС в валентных единицах) для кристаллической структуры какоксенита

Table 2. Atomic coordinates, equivalent displacement parameters (U_{eq}), site occupancies and bond valence sums (BVS, in valence units) in the crystal structure of cacoxenite

Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$	Заселенность	СВС*
Al1	2/3	1/3	1/4	0.0166(7)	Al	2.92
Al2	0.38447(8)	0.37277(8)	3/4	0.0135(6)	$\text{Al}_{0.74}\text{Fe}_{0.26}$	3.16
Fe1	0.47629(5)	0.36203(5)	1/4	0.0099(4)	$\text{Fe}_{0.83}\text{Al}_{0.17}$	3.19
Fe2	0.34611(5)	0.44001(5)	1/4	0.0114(4)	$\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15}$	3.06
Fe3	0.57169(5)	0.33819(5)	3/4	0.0081(4)	$\text{Fe}_{0.89}\text{Al}_{0.11}$	3.03
Fe4	0.53960(3)	0.48766(3)	0.39758(7)	0.0103(3)	$\text{Fe}_{0.94}\text{Al}_{0.06}$	2.89
Fe5	0.67592(3)	0.45288(3)	0.60681(7)	0.0101(3)	$\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$	2.99
P1	2/3	1/3	0.56240(19)	0.0105(5)	P	4.86
P2	0.34513(8)	0.45662(8)	3/4	0.0157(4)	P	4.77
P3	0.40636(6)	0.39555(5)	0.44951(11)	0.0128(3)	P	4.98
P4	0.55249(6)	0.38672(6)	0.49910(11)	0.0130(3)	P	4.76
O1	2/3	1/3	0.4209(6)	0.0166(7)	O	2.02
O2	0.70220(15)	0.39380(15)	0.6133(3)	0.0125(7)	O	2.07
O3	0.3291(3)	0.3939(2)	3/4	0.0223(12)	O	1.72
O4	0.2933(3)	0.4629(3)	3/4	0.0258(13)	O	1.24
O5	0.37971(16)	0.48325(16)	0.6293(3)	0.0169(8)	O	1.75
O6	0.38469(19)	0.36812(18)	0.5767(4)	0.0260(10)	O	1.97
O7	0.3603(2)	0.39900(19)	0.3799(5)	0.0344(11)	O	1.90
O8	0.42500(19)	0.35955(18)	0.3814(4)	0.0307(11)	O	1.86
O9	0.45635(15)	0.45690(15)	0.4670(3)	0.0131(8)	O	1.91
O10	0.52391(18)	0.35360(17)	0.3794(4)	0.0209(9)	O	1.76
O11	0.52815(16)	0.34676(16)	0.6137(3)	0.0153(8)	O	1.76
O12	0.54101(16)	0.43536(15)	0.5227(3)	0.0146(7)	O	1.75
O13	0.61617(16)	0.40972(16)	0.4860(3)	0.0149(8)	O	1.75
O14	0.6279(2)	0.4132(2)	3/4	0.0127(10)	O	1.92
O _h 15	0.7348(2)	0.4827(2)	3/4	0.0118(10)	ОН	1.26
O _h 16	0.4496(2)	0.4526(2)	3/4	0.0136(10)	ОН	1.03
O _h 17	0.66773(16)	0.51875(16)	0.6150(3)	0.0159(8)	ОН	1.13
O18	0.5154(2)	0.4414(2)	1/4	0.0145(10)	O	1.99
O _w 1	0.4270(3)	0.2738(3)	1/4	0.0346(15)	H ₂ O	0.37
O _w 2	0.4303(2)	0.5082(2)	1/4	0.0152(11)	H ₂ O	0.34
O _w 3	0.3270(3)	0.2933(3)	3/4	0.0285(14)	H ₂ O	0.46
O _w 4	0.2641(2)	0.3770(3)	1/4	0.0251(13)	H ₂ O	0.44
O _w 5	0.4451(3)	0.3511(3)	3/4	0.0238(13)	H ₂ O	0.39
O _w 6	0.73219(17)	0.49075(18)	0.4570(4)	0.0227(9)	H ₂ O	0.40
O _w 7a	0.7458(16)	0.3893(17)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.15}	0.06
O _w 7b	0.7403(8)	0.3694(9)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.30}	0.22
O _w 7c	0.7405(5)	0.3438(6)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.40}	0.20
O _w 7d	0.5772(14)	0.3002(15)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.15}	0.04

Примечание. * Для расчета использованы параметры из работы (Brese, O'Keeffe, 1991).

Таблица 3. Избранные межатомные расстояния (Å) в структуре какоксенита
Table 3. Selected interatomic distances (Å) for sacoxenite

Al1–O _w 7B	1.758(18)x3	Fe3–O14	1.863(5)
Al1–O1	1.800(6)x2	Fe3–O11	1.960(4)x2
Al1–O _w 7c	1.907(13)x3	Fe3–O _h 15	2.081(5)
Al1–O _w 7a	1.94(4)x3	Fe3–O2	2.106(4)x2
Al1–O _w 7d	2.16(3)	⟨Fe3–O⟩	2.013
⟨Al1–O⟩	1.881		
		Fe4–O18	1.908(3)
Al2–O6	1.831(4)x2	Fe4–O12	1.969(4)
Al2–O3	1.886(7)	Fe4–O5	1.972(4)
Al2–O _w 3	1.960(7)	Fe4–O9	2.053(4)
Al2–O _h 16	2.030(6)	Fe4–O9	2.139(4)
Al2–O _w 5	2.035(6)	Fe4–O _h 16	2.174(4)
⟨Al2–O⟩	1.929	⟨Fe4–O⟩	2.036
Fe1–O18	1.894(5)	Fe5–O _h 17	1.941(4)
Fe1–O8	1.955(4)x2	Fe5–O14	1.944(3)
Fe1–O10	1.986(4)x2	Fe5–O13	1.947(4)
Fe1–O _w 1	2.110(7)	Fe5–O _h 15	2.062(4)
⟨Fe1–O⟩	1.981	Fe5–O2	2.089(4)
		Fe5–O _w 6	2.090(4)
Fe2–O7	1.936(4)x2	⟨Fe5–O⟩	2.012
Fe2–O _h 17	1.973(4)x2		
Fe2–O _w 4	2.049(6)	P1–O1	1.491(6)
Fe2–O _w 2	2.135(6)	P1–O2	1.547(4)x3
⟨Fe2–O⟩	2.000	⟨P1–O⟩	1.533
P2–O4	1.523(6)	P3–O6	1.507(4)
P2–O5	1.538(4)x2	P3–O8	1.508(4)
P2–O3	1.556(3)	P3–O7	1.510(5)
⟨P2–O⟩	1.539	P3–O9	1.569(4)
		⟨P3–O⟩	1.524
P4–O10	1.525(4)		
P4–O11	1.543(4)		
P4–O12	1.544(4)		
P4–O13	1.546(4)		
⟨P4–O⟩	1.540		

соответствует валентным колебаниям O–H молекул H₂O. КР-спектр в водной области обладает малым отношением сигнал/шум и представлен широкой малоинтенсивной полосой от 3100 до 3650 см⁻¹. Стоит также отметить, что среднеинтенсивная полоса при 1400 см⁻¹ в ИК-спектре, характерная для валентных колебаний NO₃ группы, вероятно, связана с незначительной примесью KNO₃ в KBr (Jastizębski et al., 2011; Frezzotti et al., 2012).

Кристаллическая структура

Кристаллическая структура какоксенита представлена на рис. 4. В структуре можно выделить одну независимую позицию, полностью заселенную Al³⁺, и шесть независимых позиций Al(Fe³⁺) со смешанной заселенностью, в одной из которых преобладает Al в соотношении 0.74Al + 0.26Fe³⁺, а в остальных пяти Fe³⁺ (табл. 3). Тригональная дипирамида AlO₅ сильно разупорядочена, и позиция O_w7 (O_w7a–O_w7d) расщеплена на четыре с факторами заселенности 0.15, 0.3, 0.4 и 0.15. Остальные позиции Fe и Al

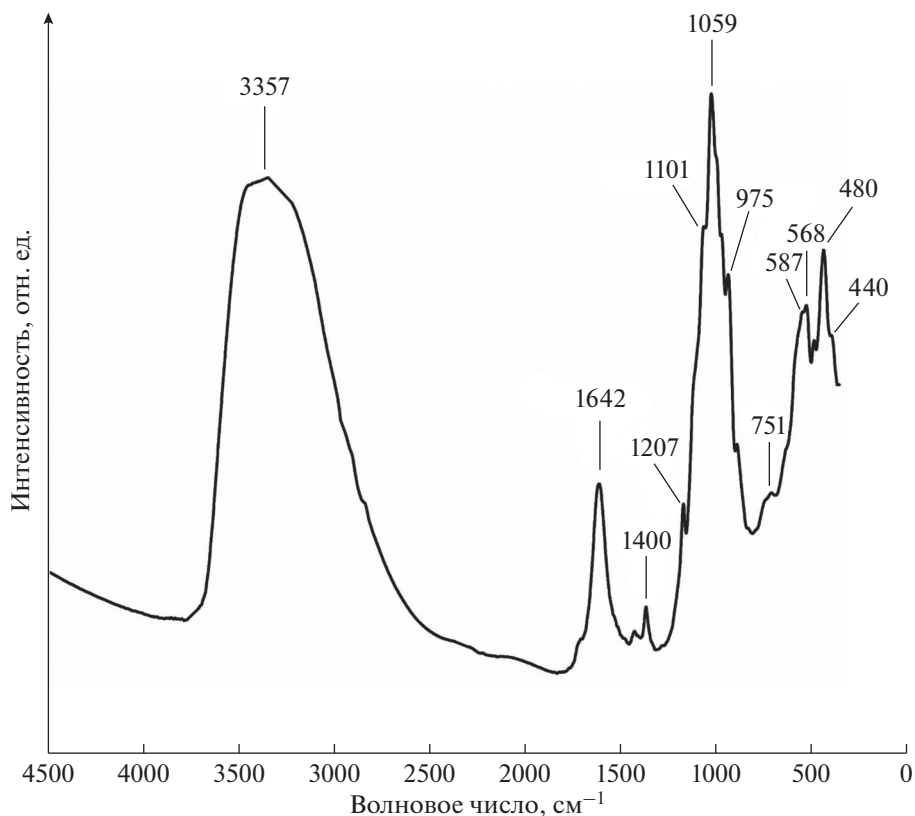


Рис. 2. ИК-спектр какоксенита.

Fig. 2. IR spectrum of caoxenite.

находятся в октаэдрической координации. Тетраэдры PO_4 имеют стандартные геометрические и структурные характеристики, соответствующие фосфатным минералам (Huminicki, Hawthorne, 2002).

Основу кристаллической структуры какоксенита составляет открытый пористый каркас. Минимальный диаметр пор, по нашим данным, составляет 15.1 \AA , что практически совпадает с результатами, полученными ранее П.Б. Муром и Ж. Шеном (Moore, Shen, 1983). В каркасе какоксенита выделяют два независимых структурных блока. Первый блок по своему строению схож с остовом молекулы Кеггина: тетраэдр PO_4 расположен в центре и окружен шестью попарно связанными через общие ребра и вершины октаэдрами $\text{Fe}(3)$ ($\langle \text{Fe}(3)-\text{O} \rangle 2.013 \text{ \AA}$) и $\text{Fe}(5)$ ($\langle \text{Fe}(5)-\text{O} \rangle 2.012 \text{ \AA}$) таким образом, что O_2 является общей вершиной, как для тетраэдра, так и для октаэдров $\text{Fe}(3)\text{O}_6$ и $\text{Fe}(5)\text{O}_6$ (рис. 4, б). Основу второго структурного блока составляют пять тетраэдров PO_4 , которые объединяются через общие вершины с октаэдрами Al_2O_6 ($\langle \text{Al}_2-\text{O} \rangle 1.929 \text{ \AA}$), Fe_1O_6 ($\langle \text{Fe}_1-\text{O} \rangle 1.981 \text{ \AA}$) и Fe_4O_6 ($\langle \text{Fe}_4-\text{O} \rangle 2.036 \text{ \AA}$), образуя тем самым сложный поликатионный комплекс (рис. 4, в). Между собой комплексы объединяются через общие ребра октаэдров в цепочки, вытянутые вдоль оси c . Структурные блоки объединяются в единый каркас через полиэдры Al_1 и Fe_2 .

Расчет локального баланса валентностей для кристаллической структуры какоксенита (табл. 2) не может дать исчерпывающей информации о расположении некоторых позиций атомов водорода в каркасе из-за сильного разупорядочения молекул воды в

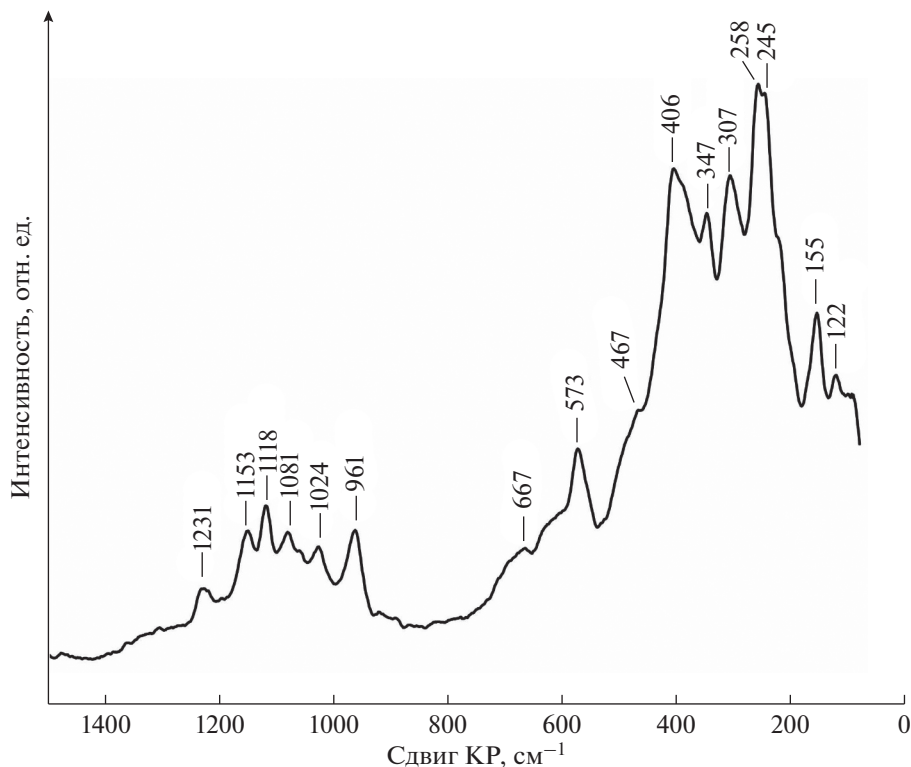


Рис. 3. КР-спектр какоксенита.

Fig. 3. Raman spectrum of sacoxenite.

полостях каркаса и, следовательно, невозможности точного определения схемы донорно-акцепторного взаимодействия. Однако, исходя из расчетов, можно сделать некоторые предположения. Так, все атомы кислорода, связанные с P1–P4, по-видимому, не протонированы. Та часть атомов кислорода, которая образует связь исключительно с одним катионом Al или Fe, является молекулой H₂O. Все атомы кислорода, образующие связь одновременно с двумя или тремя атомами Fe(Al), являются гидроксил-ионами (OH)⁻.

Исходя из всего вышесказанного, кристаллохимическая формула какоксенита может быть представлена как $(Al_{5,6}Fe_{19,4})_{25}O_6(PO_4)_{17}(OH)_{12} \cdot 24H_2O \cdot nH_2O$ ($n \approx 50$), где 24 молекулы воды входят в состав микропористой каркасной постройки.

Химический состав

Усредненный химический состав какоксенита, полученный по нескольким зернам, имеет следующий вид (мас. %): Al₂O₃ 5.46 (5.18–5.67), Fe₂O₃ 34.40 (32.81–35.92), P₂O₅ 26.02 (25.02–27.29), Cl 2.66 (2.46–3.20), H₂O_{calc} 32.06, O=Cl –0.60, сумма 100.06. Эмпирическая формула какоксенита $(Fe_{19,98}^{3+}Al_{4,97})_{\Sigma 24,95}O_6(PO_4)_{17}(OH_{8,52}Cl_{3,48})_{\Sigma 12}(H_2O)_{24} \cdot nH_2O$ ($n \approx 50$) рассчитана по числу атомов P = 17 и хорошо согласуется с полученными нами структурными данными и идеальной формулой минерала. Сравнение с данными химического анализа (мас. %), приведенными в литературе (Moore, Shen, 1983), показывает некоторое отличие в содержаниях Fe и Al, тогда как содержание P практически

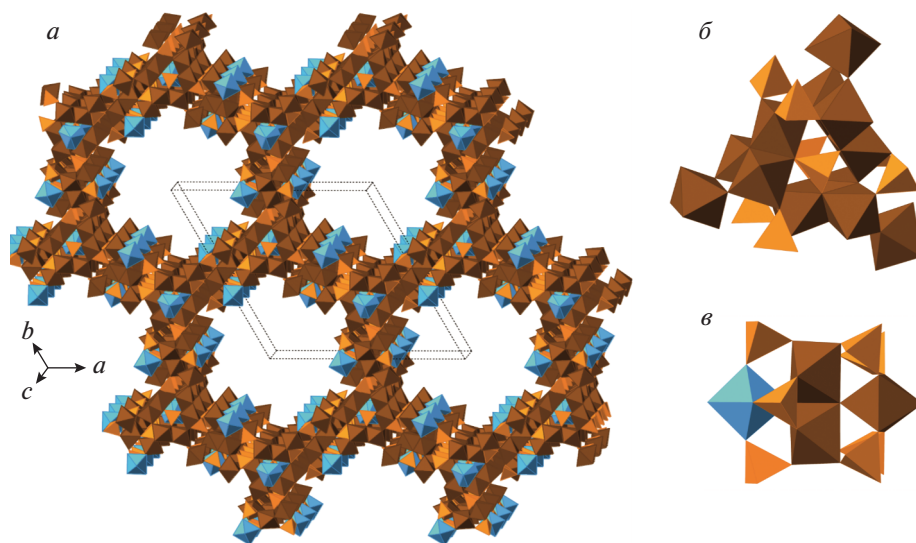


Рис. 4. Пористый каркас в кристаллической структуре какоксенита (*a*) и изображения двух фундаментальных строительных блоков (*б*, *в*). Условные обозначения: координационные полиэдры железа, фосфора и алюминия показаны коричневым, оранжевым и голубым цветами, соответственно.

Fig. 4. The porous framework in the crystal structure of cacoxenite (*a*) and two fundamental building blocks (*b*, *c*). Legend: coordination polyhedral of Fe, P and Al are shown in brown, orange and blue colors, respectively.

такое же. Так, в работе (Moore, Shen, 1983) приведены следующие данные по содержанию элементов (нормировано на 100%, мас. %): Al_2O_3 1.10, Fe_2O_3 41.36, P_2O_5 26.04, $\text{H}_2\text{O}(-)$ 17.5, $\text{H}_2\text{O}(+)$ 14.00. Имеющееся различие отражает смешанную заселенность всех позиций Fe и одной позиции Al. Также в нашем случае в качестве примеси присутствует незначительное количество Cl.

Термическое поведение

Кристаллическая структура какоксенита стабильна до 190 °С. Наблюдаются две различные области термического поведения (рис. 5). Так, первая область от 25 до 100 °С характеризуется положительным термическим расширением, анизотропия которого несколько увеличивается с увеличением температуры: соотношение α_c/α_a находится в диапазоне от 1.1 (25 °С) до 1.6 (100 °С). Максимальное термическое расширение наблюдается в направлении [001]. Между 100 и 120 °С, по-видимому, начинается процесс дегидратации, после чего во второй области наблюдается сильное отрицательное тепловое расширение, также параллельное направлению *c*. В этом диапазоне анизотропия уменьшается, а α_a практически не изменяется (табл. 4). Этот процесс приводит к разрушению кристаллической структуры какоксенита при температуре около 190 °С с дальнейшим образованием аморфной фазы, гематита Fe_2O_3 , берлинита AlPO_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$.

Подобное термическое расширение с разделением на две или более области с положительным и отрицательным тепловым расширением в зависимости от заполнения полостей каркаса характерно для кристаллических структур сходного строения (Chen et al., 2017).

Таблица 4. Коэффициенты тензора термического расширения для какоксенита
Table 4. Thermal expansion coefficients for cacoxenite

T °C	$\alpha_a \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	T °C	$\alpha_a \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1			2		
20	17.4	18.3	120	7.0	-27.2
30	17.7	19.4	130	7.0	-23.4
40	18.4	21.6	140	7.0	-19.7
50	19.1	23.8	150	7.0	-15.9
60	19.7	26.0	160	7.0	-12.1
70	20.4	28.2	170	7.1	-8.4
80	21.1	30.5	180	7.1	-4.6
90	21.8	32.6			
100	22.5	34.9			

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Какоксенит – уникальный природный материал с необычной структурой, разветвленной системой водородных связей и огромными порами, минимальный свободный диаметр которых составляет 15.1 Å. Расчет параметров структурной сложности какоксенита, основанный на использовании шенноновской информации (Krivovichev, 2012, 2013; Krivovichev et al., 2022), дает значения 5.027 бит/атом и 1580.110 бит/ячейку без учета атомов водорода. Введение в расчет мнимых атомов водорода (молекулы воды в полостях каркаса на рассматривались) приводит к величинам 5.454 бит/атом и 2312.464 бит/ячейку, т.е. соответствует увеличению общей структурной информации

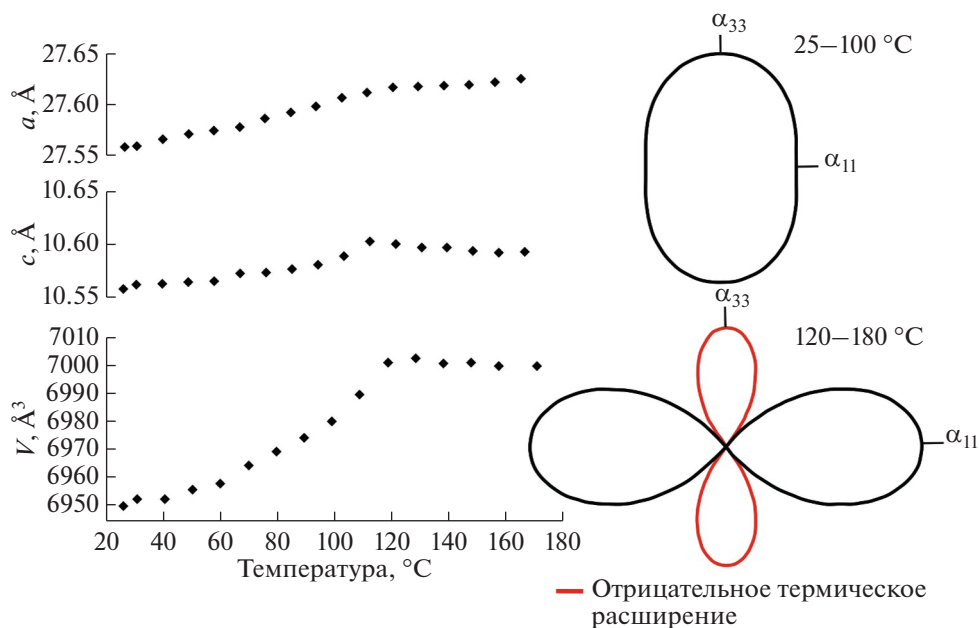


Рис. 5. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки какоксенита, а также фигуры коэффициентов тензора термического расширения в двух областях.

Fig. 5. Temperature dependence of unit cell parameters of cacoxenite and the section of the representation surface of the thermal expansion tensor in two regions.

приблизительно в полтора раза. Таким образом, какоксенит имеет весьма сложную структуру с $I_{G, \text{total}} > 1000$ бит/ячейку. В недавней работе (Krivovichev et al., 2022) представлен информационный анализ параметров структурной сложности для 4443 минералов, что позволило сформулировать основные механизмы генерации сложных структурных построек в мире минералов. В случае какоксенита, очевидно, имеют место: (а) присутствие в структуре двух типов крупных многоатомных фундаментальных блоков, связанных в трехмерный каркас; (б) высокая степень гидратации внутренней поверхности полостей пористого каркаса. Можно предположить, что при использовании в расчете структурной сложности не только каркасных позиций, но и молекул воды, расположенных в полостях, сложность кристаллической структуры какоксенита значительно возрастет. Вместе с тем, наличие молекулярного беспорядка в полостях внутри каркаса, несомненно, вносит существенный вклад в общую термодинамическую энтропию минерала и способствует его устойчивости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны И.В. Пекову и Д.Ю. Пушаровскому за полезные замечания и рекомендации по тексту работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-17-00038, <https://rscf.ru/project/19-17-00038/>. Экспериментальные данные получены на оборудовании Научного парка СПбГУ в ресурсных центрах “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель”.

Cacoxenite – a Complex Phosphate with Modular Structure

M. S. Avdontceva^{a, *}, S. V. Krivovichev^{a, b, **}, M. G. Krzhizhanovskaya^{a, *},
V. N. Bocharov^{c, ****}, N. S. Vlasenko^{c, ****}, and D. V. Spiridonova^{d, *****}**

^a*Saint-Petersburg State University, Universitetskaya emb., 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b*Nanomaterials Research Center, Federal Research Center, Kola Centre, Russian Academy of Sciences, Fersman st., 14, Apatity, 184209 Russia*

^c*Saint-Petersburg State University, Research Center for Geo-Environmental Research and Modelling, Ul'yanovskaya st., 1, St. Petersburg, 198504 Russia*

^d*Saint-Petersburg State University, Research Center for X-ray Diffraction Studies, Dekabristov lane, 16, St. Petersburg, 199155 Russia*

**e-mail: m.avdontceva@spbu.ru*

***e-mail: skrivovi@mail.ru*

****e-mail: krzhizhanovskaya@mail.ru*

*****e-mail: spbu.geomodel@gmail.com*

******e-mail: daria.spiridonova@spbu.ru*

The crystal chemistry of cacoxenite from the Těškov quarry (Bohemia, Czech Republic) was studied by single crystal X-ray diffraction analysis, thermal X-ray analysis, electron-microprobe analysis, infrared (IR) and Raman spectroscopy. The crystal structure of cacoxenite [hexagonal system, sp. gr. $P6_3/m$, $a = 27.5677(4)$ Å, $c = 10.5364(3)$ Å, $V = 6934.64(16)$ Å³] was refined to $R_1 = 0.052$ by 4637 independent reflections. It is based upon two structural blocks forming an open-framework (minimum free pore diameter is equal to 15.1 Å). The crystal structure of cacoxenite is stable up to 190 °C. The empirical formula (based on P = 17) is determined as $(\text{Fe}_{19.98}\text{Al}_{4.97})_{\Sigma 24.95}\text{O}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH}_{8.52}\text{Cl}_{3.48})_{\Sigma 12}(\text{H}_2\text{O})_{24}n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 50$). The most intense bands in the region from 400 to 1200 cm⁻¹ in both IR and Raman spectra correspond to the stretching and bending vibration modes of the phosphate tetrahedra, and the presence of water in the structure is clearly confirmed by the presence of an intense band in the IR spectrum at 1642 cm⁻¹ (O–H vibrations) and the band with maximum at 3357 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibrations of Fe(Al)–OH, H₂O. Calculation of the structural complexity of cacoxenite for the framework without H-correction and with adding of H-positions related to the framework shows that the structure of cacoxenite is very complex (2312.464 bit/cell).

Keywords: cacoxenite, structural complexity, single crystal X-ray diffraction, open-framework compound

REFERENCES

- Anderson M.W., Terasaki O., Ohsuna T., Malley P.J.O., Philippou A., Mackay S.P., Ferreira A., Rocha J., Lidin S. Microporous titanosilicate ETS-10: A structural survey. *Phil. Mag. B.* **1995**. Vol. 71. P. 813–841.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**. Vol. 14. 3576–3586.
- Breese N.E., O’Keeffe M. Bond-valence parameters for solids, *Acta Cryst.* **1991**. Vol. B47. P. 192–197.
- Bruker AXS. Topas 4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany, **2009**.
- Chen J., Gao Q., Sanson A., Jiang X., Huang Q., Carnera A., Rodriguez G., Olivi L., Wang L., Hu L., Ren Y., Lin K., Ren Y., Lin Z., Wang C., Gu L., Deng J., Attfield P., Xing X. Tunable thermal expansion in framework materials through redox intercalation. *Nat. Comm.* **2017**. Vol. 8. P. 14441.
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Netherlands: Springer, **2014**. 1109 p.
- Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**. Vol. 97. P. 2373–2420.
- CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea, R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339–341.
- Frezotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* **2012**. Vol. 112. P. 1–20.
- Frost R.L., Erickson K.L., Weier M.L., Mills S. Raman spectroscopy of the phosphate minerals: cacoxenite and gormanite. *Asian Chem Lett.* **2003**. Vol. 7. N 4. P. 197–203.
- Hawthorne F.C., Kampf A.R., Hervig R. Memorial of Paul Brian Moore 1940–2019. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 1062–1063.
- Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of phosphate minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **2002**. Vol. 48. P. 123–254.
- Jastzebski W., Sitarz M., Rokita M., Bulat K. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. *Spectrochim. Acta A.* **2011**. Vol. 79. P. 722–727.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature.* **1992**. Vol. 359. P. 710–712.
- Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Cryst. A.* **2012**. Vol. 68. P. 392–398.
- Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. P. 277–326.
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 183–204.
- Kuznicki S.M., Bell V.A., Nair S., Hillhouse H.W., Jacobinas R.M., Braunbarth C.M., Toby B.H., Tsapatsis M.A. Titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules. *Nature.* **2001**. Vol. 412. P. 720–724.
- Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination and visualization of the thermal expansion tensor from diffraction data. Institute of Mineralogy and Petrology, University of Innsbruck, Austria, **2014**.
- Lu A., Huang S., Liu R., Zhao D., Qin S. Environmental effects of micro- and ultra-microchannel structures of natural minerals. *Acta Geol. Sinica.* **2006**. Vol. 80. P. 161–169.
- Moore P.B., Shen J. An X-Ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate. *Nature.* **1983**. Vol. 306. P. 355–358.
- Natarajan S., Mandal S. Open-Framework Structures of Transition-Metal Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**. Vol. 47. P. 4798–4828.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2009**. Vol. A42. P. 339–341.
- Spiridonova D.V., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Yakovenchuk V.N. Crystal chemistry of ion-exchanged forms of zorite, a natural analogue of the ETS-4 titanosilicate material. In: *Minerals as Advanced Materials II*. Heidelberg/Berlin: Springer, **2012**. P. 199–204.
- Steinmann J. Kakoxen. *Handbuch der Oryktognosie.* **1826**. Bd. 2. S. 749–750.
- Szostak R., Kuvadia R., Brown J., Thomas T.L. Ultralarge pore molecular sieves: characterization of the 14 Å pore mineral cacoxenite. In: *Zeolites: Facts, Figures, Future*. Elsevier Science Publishers. Amsterdam. **1989**. P. 439–445.
- Wang G., Valldor M., Mallick B., Mudring A.V. Ionothermal synthesis of open-framework metal phosphates with a Kagomé lattice network exhibiting canted anti-ferromagnetism. *J. Mater. Chem. C. Mater.* **2014**. Vol. 2. P. 7417–7427.