

## 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

С.В. Кривовичев<sup>1,2</sup>, А.П. Чернятьева<sup>1</sup>, С.Н. Бритвин<sup>1,2</sup>, В.Н. Яковенчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

<sup>2</sup> Отдел микро- и нанопористых материалов, КНЦ РАН, 184200, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14, Россия

Кристаллическая структура гирвасита  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$  уточнена на основе рентгенодифракционных данных, собранных при 173 К, что позволило уточнить кристаллохимическую формулу минерала. Минерал моноклинный,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.4784(2)$ ,  $b = 12.2313(3)$ ,  $c = 21.3494(6)$  Å,  $\beta = 89.624(2)^\circ$ ,  $V = 1691.67(8)$  Å<sup>3</sup> (при 173 К),  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.037$  для 6471 независимого рефлекса. Кристаллическая структура гирвасита содержит три позиции Mg, две позиции Ca и одну позицию Na. Атомы Mg октаэдрически координированы атомами O и молекулами H<sub>2</sub>O. Позиции Ca координированы восемью анионами, тогда как координационное число Na равно семи. Основу кристаллической структуры составляют гетерополиэдрические слои, образованные полимеризацией октаэдров Mg, тетраэдров PO<sub>4</sub> и групп CO<sub>3</sub>. Слои состоят из фундаментальных блоков, образованных двумя Mg-октаэдрами, формирующими димерные комплексы, декорированные тремя тетраэдрами PO<sub>4</sub> и связанные с октаэдрами MgO<sub>6</sub>, делящими ребро с карбонатными треугольниками.

Фундаментальные блоки полимеризуются с образованием цепочек, вытянутых вдоль оси  $a$ . Цепочки, в свою очередь, связаны в гетерополиэдрические слои, заполненные катионами Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> и молекулами H<sub>2</sub>O с образованием электронейтральных слоев, параллельных плоскости (001). Соседние слои связаны друг с другом посредством сложной системы водородных связей. Интересным аспектом структуры является бидентантная координация атома Mg2 группой CO<sub>3</sub>.

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°. Гирвасит является наиболее структурно-сложным минералом среди известных на сегодняшний день природных фосфат-карбонатов. Его высокая структурная сложность является следствием сложного химического состава и высокой степени гидратации, что связано с образованием минерала при специфических геохимических и термодинамических условиях (низкотемпературные и низкобарические взаимодействия фосфатных растворов с первичными доломитовыми карбонатами).

*Гирвасит, кристаллическая структура, фосфат-карбонат, комплексобразование, структурная сложность, Кольский полуостров.*

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF GIRVASITE, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$ , A COMPLEX PHOSPHATE-CARBONATE HYDRATE BASED ON ELECTRONEUTRAL HETEROPOLYHEDRAL LAYERS

S.V. Krivovichev, A.P. Chernyatjeva, S.N. Britvin, and V.N. Yakovenchuk

The crystal structure of girvasite,  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$ , has been refined using X-ray diffraction data collected at 173 K, which allowed us to revise its crystal chemical formula. The mineral is monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.4784(2)$ ,  $b = 12.2313(3)$ ,  $c = 21.3494(6)$  Å,  $\beta = 89.624(2)^\circ$ ,  $V = 1691.67(8)$  Å<sup>3</sup> (at 173 K),  $Z = 4$ , and  $R_1 = 0.037$  for 6471 unique observed reflections. The crystal structure of girvasite contains three Mg, two Ca, and one Na sites. The Mg atoms are octahedrally coordinated by O atoms and H<sub>2</sub>O molecules. The Ca sites are coordinated by eight anions each, whereas the Na site has a coordination number equal to seven. The crystal structure is based on heteropolyhedral sheets formed by polymerization of Mg octahedra, PO<sub>4</sub> tetrahedra, and CO<sub>3</sub> groups. The sheets consist of fundamental building units (FBUs) formed by two Mg octahedra that share edges to form dimers decorated by three PO<sub>4</sub> tetrahedra and linked to a unit consisting of a MgO<sub>6</sub> octahedron sharing an edge with a carbonate triangle.

The FBUs polymerize to form chains running parallel to the  $a$  axis. The chains are further polymerized to compose heteropolyhedral sheets stuffed by Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> cations and H<sub>2</sub>O groups to form electroneutral layers parallel to (001). The adjacent layers are connected with each other via a complex system of hydrogen bonds. An interesting feature of the structure is a bidentate coordination of Mg2 atom by a CO<sub>3</sub> group. The O14-Mg2-O16 angle is shortened from 90° (expected for a regular octahedron) to 60.46°, whereas the O14-C-O16 angle is shortened from 120° to 115.92°. Girvasite is the most structurally complex mineral among natural phosphate carbonates known to date. Its high structural complexity reflects its chemical complexity and high hydration state, which are the result of the specific geochemical and thermodynamic conditions of its formation (low-temperature and low-pressure interactions of phosphate-bearing solutions with primary dolomite carbonates).

*Girvasite, crystal structure, phosphate-carbonate, complexation, structural complexity, Kola Peninsula*

## ВВЕДЕНИЕ

Структурное и химическое разнообразие природных карбонатов продолжает привлекать повышенное внимание минералогов и петрологов. 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., 2013; Miyawaki et al., 2013; Biagioni et al., 2013; Kampf et al., 2014; Elliot et al., 2014]. Одним из источников различных редких и экзотических карбонатсодержащих минералов являются карбонатиты, экспериментальным исследованиям которых в последнее время было посвящено много работ (см., например [Shatskiy et al., 2013a,b,c, 2014]).

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 полуостров, Россия). Минерал, по всей видимости, является продуктом взаимодействия первичных доломитов с фосфатобогатыми 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], стронциовитло-кит  $\text{Sr}_3\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$  [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  $\text{Ca}_2\text{CuAl}[\text{AsO}_4][\text{AsO}_3(\text{OH})]_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , описанный в работе [Kampf et al., 2013]), подобные наблюдения требуют дополнительного изучения. Поскольку в работе Е.В. Соколовой и Ю.К. 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.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристалл гирвасита, отобранный для рентгено-структурного эксперимента, был закреплен на стеклянную иголку. Более полусферы рентген-дифракционных данных было собрано с шагом сканирования  $0.3^\circ$  по  $\omega$  и 30-секундной экспозицией при 173 К с использованием четырехкружного монокристалльного дифрактометра Bruker Smart APEX DUO (напряжение тока 50 кВ, сила тока 40 мА,  $\text{MoK}_\alpha$  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. 1). 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. 2, межатомные расстояния — в табл. 3.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры гирвасита

Параметр	Значение
$a$ (Å)	6.4784(2)
$b$ (Å)	12.2313(3)
$c$ (Å)	21.3494(6)
$\beta$ (°)	89.624(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1691.67(8)
Пр. гр.	$P2_1/c$
$F_{000}$	1272
$\mu$ (см <sup>-1</sup> )	1.211
$D_{\text{calc}}$ (г/см <sup>-3</sup> )	2.470
$Z$	4
Размеры кристалла (мм <sup>3</sup> )	0.07 × 0.09 × 0.12
Температура (К)	173
Излучение $\text{MoK}_\alpha$	0.71073
$2\Theta_{\text{max}}$	75.56
Всего рефл.	55166
Независимые рефл.	9000
Рефлексы с $ F_o  \geq 4\sigma F$	6471
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-10, 11
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-21, 19
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-31, 36
$R_{\text{int}}$	0.0675
$R_1$	0.0373
$wR_2$	0.0839
$S$	1.022
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.634, 0.748

Таблица 2. Координаты и параметры смещений ( $\text{\AA}^2$ ) атомов в кристаллической структуре гирвасита

Атом	x	y	z	$U_{eq}$		
Ca1	0.43801(5)	0.02010(2)	0.249925(14)	0.00498(6)		
Ca2	0.67971(5)	0.25007(3)	0.348619(14)	0.00569(6)		
P1	0.43834(6)	0.23332(3)	0.719833(18)	0.00503(7)		
P2	0.90536(6)	0.07165(3)	0.230884(18)	0.00465(7)		
P3	0.75175(6)	0.03410(3)	0.594530(18)	0.00535(7)		
Mg1	0.94562(8)	0.15856(4)	0.71836(2)	0.00452(14)		
Mg2	0.62007(9)	0.07221(5)	0.11156(2)	0.00610(15)		
Mg3	0.25003(8)	0.02842(4)	0.63224(2)	0.00447(14)		
Na	0.14773(11)	0.20757(6)	0.10527(3)	0.00967(13)		
O1	0.27129(17)	0.14992(9)	0.69957(5)	0.00614(19)		
O2	0.56724(18)	0.00685(9)	0.63779(5)	0.0073(2)		
O3	0.91068(17)	0.00191(9)	0.75458(5)	0.0065(2)		
O4	0.47074(18)	0.18180(9)	0.16814(5)	0.0073(2)		
O5	0.37361(18)	0.20668(9)	0.28045(5)	0.0072(2)		
O6	0.76394(18)	0.00945(9)	0.18514(5)	0.0070(2)		
O7	0.97151(18)	0.17966(9)	0.20125(5)	0.0068(2)		
O8	0.77604(18)	0.08853(9)	0.29220(5)	0.0064(2)		
O9	0.63732(18)	0.17091(9)	0.73697(5)	0.00642(19)		
O10	0.93679(17)	0.08097(9)	0.63212(5)	0.0066(2)		
O11	0.17690(18)	0.07033(9)	0.43966(5)	0.0074(2)		
O12	0.68505(18)	0.12025(9)	0.54579(5)	0.0073(2)		
Ow13	0.02777(19)	0.19752(10)	0.81492(5)	0.0077(2)		
O14	0.33790(19)	0.05346(9)	0.06098(5)	0.0076(2)		
Ow15	0.79611(19)	0.17783(10)	0.05795(6)	0.0092(2)		
O16	0.60557(18)	0.05677(9)	0.85916(5)	0.0071(2)		
Ow17	0.2363(2)	0.05055(10)	0.94354(6)	0.0082(2)		
Ow18	0.79694(19)	0.11022(10)	0.42313(5)	0.0075(2)		
O19	0.82946(18)	0.10907(10)	0.93232(5)	0.0088(2)		
Ow20	0.28478(19)	0.13485(10)	0.55629(6)	0.0083(2)		
Ow21	0.4202(2)	0.24607(11)	0.42432(6)	0.0112(2)		
C	0.7053(2)	0.03834(13)	0.91051(7)	0.0070(3)		
H131	0.131(4)	0.236(2)	0.8091(12)	0.024(7)		
H132	0.079(4)	0.141(2)	0.8249(12)	0.028(7)		
H151	0.752(5)	0.249(2)	0.0575(14)	0.043(9)		
H152	0.797(5)	0.157(2)	0.0193(14)	0.043(9)		
H171	0.263(5)	0.054(2)	0.9829(14)	0.037(8)		
H172	0.113(4)	0.062(2)	0.9393(12)	0.021(7)		
H181	0.921(5)	0.105(2)	0.4303(14)	0.045(9)		
H182	0.740(5)	0.116(3)	0.4563(16)	0.053(10)		
H201	0.403(4)	0.135(2)	0.5496(11)	0.020(6)		
H202	0.233(4)	0.109(2)	0.5222(12)	0.027(7)		
H211	0.357(4)	0.300(2)	0.4289(11)	0.018(6)		
H212	0.328(4)	0.187(2)	0.4272(11)	0.021(6)		
Атом	$U_{11}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ca1	0.00456(12)	0.00468(13)	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)

Атом	U <sub>11</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
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)
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)

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллическая структура гирвасита содержит три позиции Mg, две позиции Ca и одну позицию Na. Атомы Mg октаэдрически координированы атомами O и молекулами H<sub>2</sub>O. Атом Mg1 координирован пятью атомами O и одной молекулой H<sub>2</sub>O, тогда как каждая из позиций Mg2 и Mg3 координирована четырьмя атомами O и двумя молекулами H<sub>2</sub>O. Позиции Ca координированы восемью анионами, тогда как координационное число Na равно семи. Локальная координация атомов Ca и Na представлена на рис. 1, а—в.

Основу кристаллической структуры составляют гетерополиэдрические слои, образованные полимеризацией октаэдров Mg, тетраэдров PO<sub>4</sub> и групп CO<sub>3</sub>. Слои состоят из фундаментальных блоков (ФБ), изображенных на рис. 2. Каждый ФБ образован двумя Mg-октаэдрами, которые, связываясь по ребру, формируют октаэдрические димеры, декорированные тремя PO<sub>4</sub> и связанные с еще одним октаэдром MgO<sub>6</sub>, делящим общее ребро с карбонатной группой. ФБ полимеризуются с образованием цепочек, вытянутых вдоль оси *a* (рис. 3, а). Цепочки, в свою очередь, полимеризуются с образованием гетерополиэдрического слоя, изображенного на рис. 3, б. Слои заполняются катионами Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> и молекулами воды, формируя комплексные двумерные электронейтральные слои, параллельные плоскости (001). Соседние слои связаны друг с другом посредством сложной системы водородных связей (рис. 4).

## ОБСУЖДЕНИЕ

**Карбонатные группы в гирвасите.** Локальная координация карбонатных групп в кристаллической структуре гирвасита изображена на рис. 1, з. Наиболее интересным и заслуживающим особого внимания аспектом структуры является бидентантная координация атома Mg2 группой CO<sub>3</sub>, в результате чего происходит значительное искажение как октаэдра Mg<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, так и группы CO<sub>3</sub>. 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 (см. рис. 1, з). 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

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) и 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(12)	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		

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.

также характерна для природных карбонатов уранила [Krivovichev, 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-Гисменко, 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 кристаллохимичес-

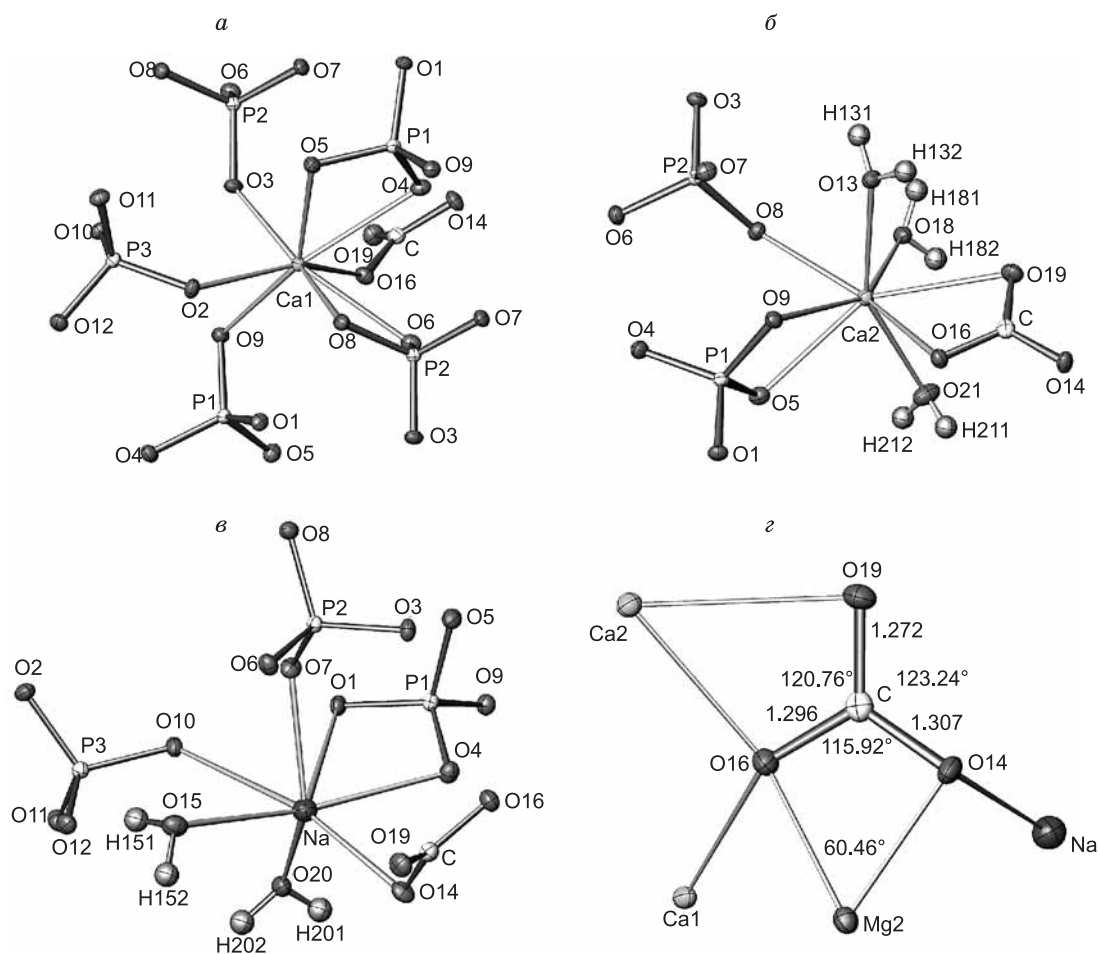


Рис. 1. Координационное окружение атомов Ca и Na (а—в) и групп CO<sub>3</sub> (г) в кристаллической структуре гирвасита.

Эллипсоиды атомных смещений изображены на уровне вероятности 75 %.

кую формулу гирвасита как NaCa<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, что исключает одновременное присутствие в структуре основных анионов (OH)<sup>-</sup> и кислых групп (PO<sub>3</sub>OH)<sup>2-</sup>, как это было предложено в работе [Сололова, 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]:

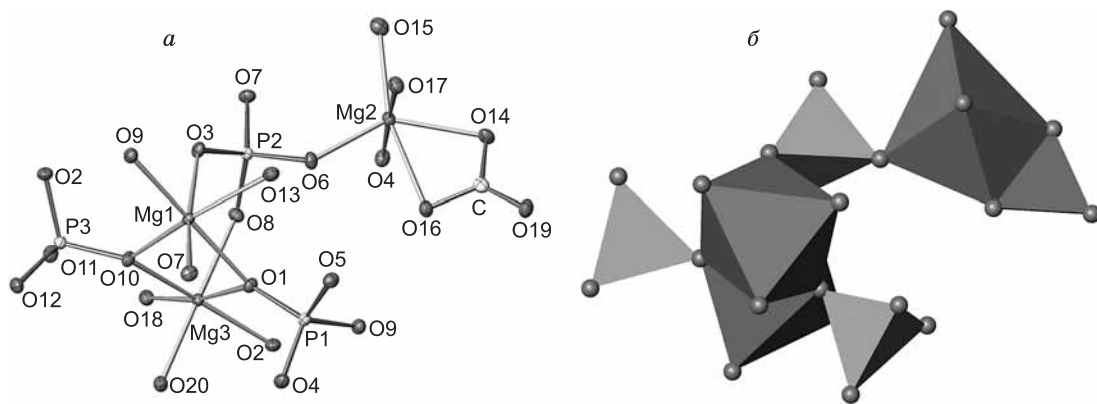
$$I_{G,total} = -v I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i,$$

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, т.е.:

$$p_i = m_i / v,$$

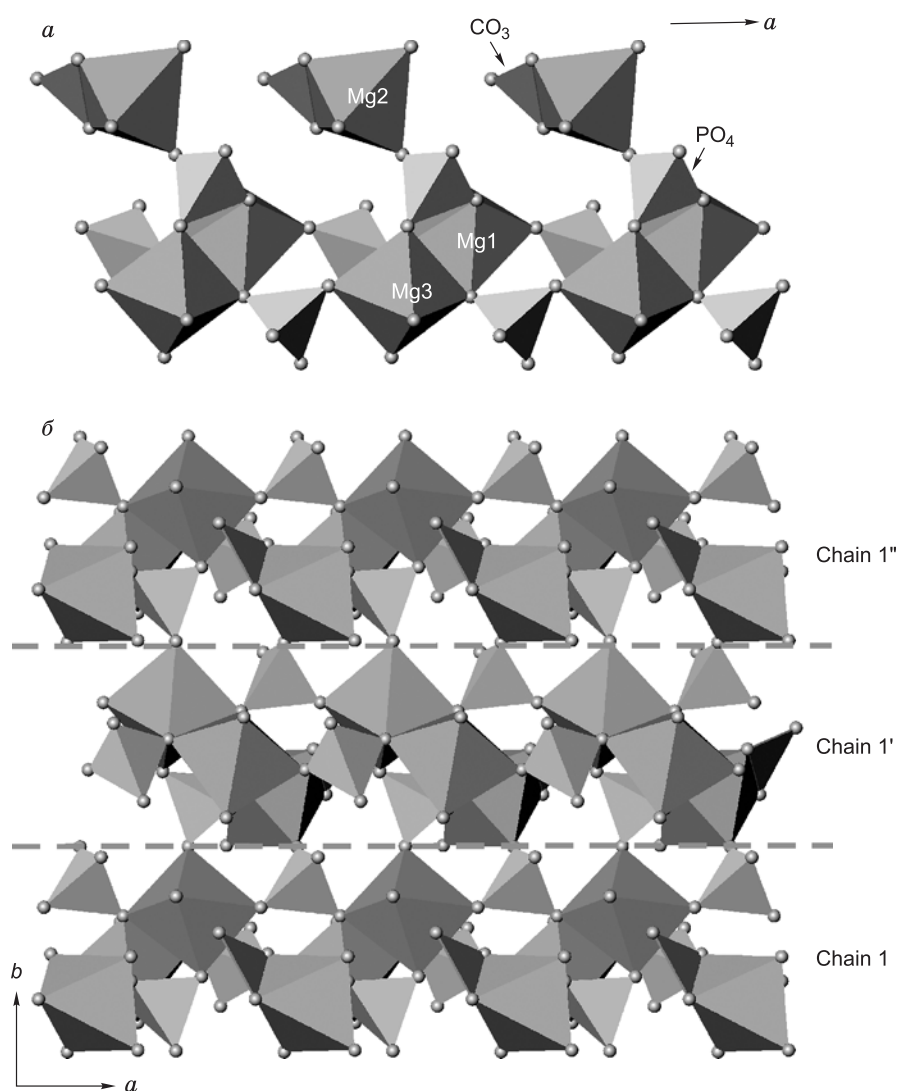
где  $m_i$  — кратность кристаллографической орбиты в отношении к приведенной ячейке, а  $v$  — число атомов в приведенной ячейке.

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 BaMg<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> (бит/



**Рис. 2. Фундаментальный блок в кристаллической структуре гирвасита, изображенный в эллипсоидах атомных смещений (а) и полиэдрическом (б) представлении.**

Эллипсоиды атомных смещений изображены на уровне вероятности 75 %.



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

Штриховая линия обозначает границы цепочек внутри слоев.

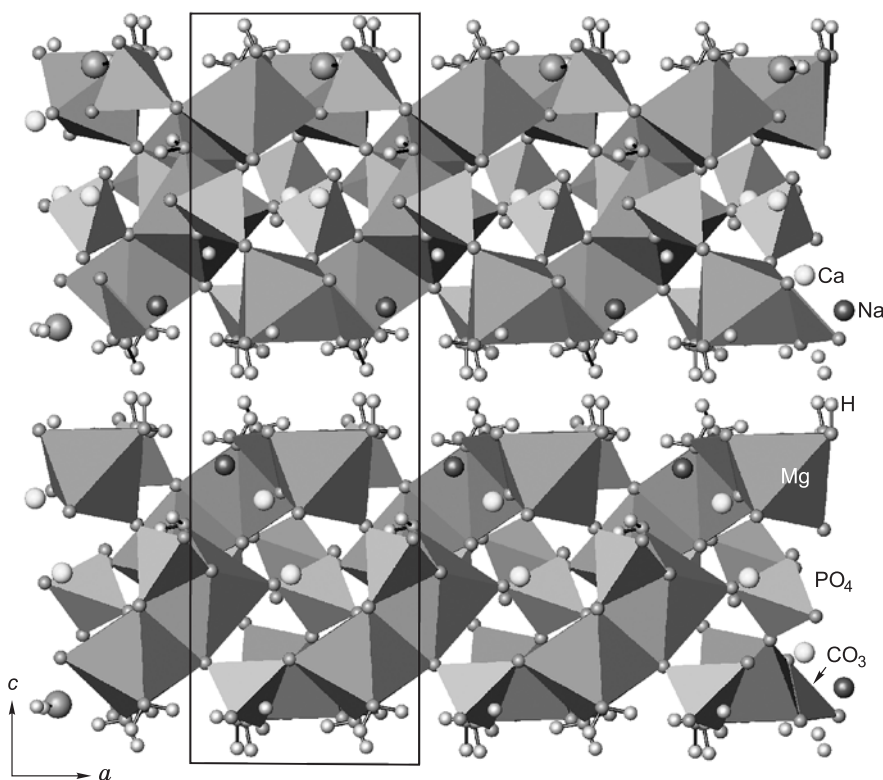


Рис. 4. Кристаллическая структура гирвасита в проекции вдоль оси *b*.

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. 4, в которой приведены все структурно охарактеризованные природные фосфат-карбонаты и параметры их структурной сложности).

Таблица 4. Природные фосфат-карбонаты с известными кристаллическими структурами и параметры их структурной сложности

Название минерала	Химическая формула	<i>v</i> , 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]
Дациншаниит-(Ce)	$\text{Sr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)_3$	21	2.748	57.709	[Hughes, 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, 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	»
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, Roberts, 1990]

Примечание. *v* — число атомов в приведенной элементарной ячейке;  $I_G$  — количество информации на атом;  $I_{G, total}$  — количество информации на элементарную ячейку.



Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (14-05-00910) и СПбГУ (3.38.136.2014). Рентген-дифракционные измерения проведены в Ресурсном центре рентген-дифракционных методов исследования СПбГУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

**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  $(\text{Mg}, \text{Mn})_5(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — новый минерал из Ковдорского железорудного месторождения, Кольский полуостров // *Зап. РМО*, 1995, т. 124, № 1, с. 90—95.

**Кривовичев С.В., Чернятьева А.П., Бритвин С.Н., Яковенчук В.Н., Кривовичев В.Г.** Уточнение кристаллической структуры бонштедтита  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  // *Зап. РМО*, 2013, т. 142, № 1, с. 46—54.

**Курова Т.А., Шумяцкая Н.Г., Воронков А.А., Пятенко Ю.А.** Кристаллическая структура сидоренкита  $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  // *Докл. АН СССР*, 1980, т. 251, с. 605—607.

**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  $\text{Na}_3\text{SrPO}_4\text{CO}_3$  из группы брэдлиита // *Докл. АН СССР*, 1992, т. 322, с. 531—535.

**Чернятьева А.П., Кривовичев С.В., Бритвин С.Н.** Кристаллическая структура каттиита  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{22}$  // *Зап. РМО*, 2013, т. 142, № 2, с. 120—128.

**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. Miner.*, 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.

**Britvin S.N., Pakhomovskii Y.A., Bogdanova A.N., Skiba V.I.** Strontio whitlockite,  $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$ , a new mineral species from the Kovdor deposit, Kola Peninsula, USSR // *Canad. Miner.*, 1991, v. 29, p. 87—93.

**Britvin S.N., Ferraris G., Ivaldi G., Bogdanova A.N., Chukanov N.V.** Cattiite,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from Zhelezny mine (Kovdor Massif, Kola Peninsula, Russia) // *N. Jb. Miner. Mh.*, 2002, Bd. 2002, S. 160—168.

**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.

**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 // *Miner. Mag.*, 2014, v. 78, p. 131—144.

**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.

**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 // *Canad. Miner.*, 2010, v. 48, p. 29—40.

**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., Housley R.M., Marty J.** Lead-tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: IX. Agaitite,  $\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}\text{Te}^{6+}\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ , a new mineral with  $\text{CuO}_5$ - $\text{TeO}_6$  polyhedral sheets // *Amer. Miner.*, 2014, v. 98, p. 512—517.

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

**Krivovichev S.V.** Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Miner. Mag.*, 2013, v. 77, p. 275—326.

**Krivovichev S.V.** Which inorganic structures are the most complex? // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, v. 53, p. 654—661.

**Krivovichev S.V., Plášil J.** Mineralogy and crystallography of uranium / Eds. P.C. Burns, G.E. Sigmon // Uranium: cradle to grave. Mineralogical Association of Canada Short Course Ser., 2013, v. 43, p. 15—120.

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

**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., Gehr 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 phosphorite — carbonatite complex of the Kovdor massif, Russia // *N. Jb. Miner. Mh.*, 2000, Bd. 2000, S. 402—418.

**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 // *Canad. Miner.*, 1994, v. 32, p. 843—854.

**McDonald A.M., Back M.E., Gault R.A., Horvóth L.** Peatite-(Y) and ramikite-(Y), two new Na-Li-Y±Zr phosphate-carbonate minerals from the Poudrette pegmatite, Mont Saint-Hilaire, Quebec // *Canad. Miner.*, 2013, v. 51, p. 569—596.

**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.*, 2012a, v. 76, p. 1289—1336.

**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 // *Canad. Miner.*, 2012b, v. 50, p. 1281—1290.

**Miyawaki R., Yokoyama K., Husdal T.A.** Bastnasite-(Nd), a new Nd-dominant member of the bastnasite group from the Stetind pegmatite, Tysfjord, Nordland, Norway // *Eur. J. Miner.*, 2013, v. 25, p. 187—191.

**Pekov I.V., Chukanov N.V., Britvin S.N., Kabalov Yu.K., Göttlicher J., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Krivovichev S.V., Schöller 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.

**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, S. 351—359.

**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. Miner.*, 2013a, v. 98, p. 2164—2171.

**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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  at 6 GPa and the stability of  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  in the upper mantle // *Amer. Miner.*, 2013b, 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. Miner.*, 2013c, v. 98, p. 1593—1603.

**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. Miner.*, 2014, v. 99, p. 773—785.

**Sheldrick G.M.** A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.*, 2008, v. A64, p. 112—122.

**Szymanski J.T., Roberts A.C.** The crystal structure of voggite, a new hydrated Na-Zr hydroxide-phosphate-carbonate mineral // *Miner. Mag.*, 1990, v. 54, p. 495—500.

**Yakovovich O.V., Massa W., Liferovich R.P., Pakhomovsky Ya.A.** The crystal structure of bakhchisaraitsevite,  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\{(\text{Mg}_{4.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_5\}$ , a new mineral species of hydrothermal origin from the Kovdor phosphorite — carbonatite complex, Russia // *Canad. Miner.*, 2000, v. 38, p. 831—838.

*Поступила в редакцию  
18 июня 2014 г.*