

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ И ЕГО ОТНОШЕНИЕ К СТРЕЛКИНИТУ

© 2025 г. И. В. Корняков^{1,2}, А. В. Касаткин³, д. чл. М. Н. Мурашко¹,
д. чл. В. В. Гуржий^{1,*}

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

²Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Российская академия наук,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

³Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский просп., 18/2, Москва, 119071 Россия

* e-mail: vladgeo17@mail.ru; vladislav.gurzhiy@spbu.ru

Поступила в редакцию: 11.12. 2024 г.

После доработки: 20.12.2024 г.

Принята к публикации: 27.01.2025 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование природного уранил-ванадата, обнаруженного в породах формации Хатрурим и близкого по составу к стрелкиниту. Исследованный кристалл ромбический, пространственная группа $Pcscn$, $a = 13.355(3)$, $b = 8.2368(7)$, $c = 10.6180(11)$ Å, $V = 1168.0(3)$ Å³, $Z = 4$, $R_1 = 0.179$, CSD2409185. Кристаллохимическая формула, полученная в результате рентгеноструктурного эксперимента, $(\text{Na}_{1.12}\text{K}_{0.88})(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$ соответствует таковой, рассчитанной по данным химического анализа $(\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78})_{\Sigma 1.94}(\text{U}_{1.005}\text{O}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$. Несмотря на высокие параметры сходимости, модель кристаллической структуры можно считать достоверной. Дифракционные картины характеризуются сильным диффузным рассеянием, которое не позволяет уточнить частично разупорядоченные позиции межслоевых катионов. Взаимное расположение димеров ванадатных пирамид в соседних слоях является уникальным в сравнении с кристаллическими структурами других минералов группы карнотита и схожих синтетических соединений. Изученная фаза потенциально является новым минеральным видом — дегидратированным аналогом стрелкинита, — утвердить который пока не представляется возможным в связи с отсутствием достаточного количества материала. По аналогии с парой тьямунит—метатьямунит, его можно назвать «метастрелкинитом».

Ключевые слова: уранил, ванадат, стрелкинит, минерал, группа карнотита, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0869605525010078, **EDN:** FTDFPC

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известно уже более 6 тыс. минеральных видов, 310 из которых (более 5 % от общего количества) содержат уран. Большинство из этого количества содержат U^{6+} , являясь с точки зрения генезиса вторичными минералами. Примерно для четверти из U-содержащих минералов не установлены кристаллические структуры (Lussier et al., 2016), что связано с их высокой гидратированностью и потерей кристалличности вследствие дегидратации. Зачастую найти кристаллы хорошего качества для детальных исследований не удастся долгое время. Только спустя более

70 лет с момента открытия урамфита (Некрасова, 1957) удалось найти новые образцы минерала на другом месторождении и расшифровать его кристаллическую структуру (Gurzhiy et al., 2025). В некоторых случаях прибегают к получению синтетических аналогов природных фаз (Копченова и др., 1962; Nazarchuk et al., 2025).

Двенадцать из 17 известных уранил-ванадатных минералов относятся к группе карнотита (Piret et al., 1980; Mereiter, 1986; Spano et al., 2023 и др., Kuporev et al., 2025), и только для 8 из них более-менее достоверно установлены кристаллические структуры. Даже для наиболее распространенного уранил-ванадатного минерала — карнотита, кристаллическая структура определена только для безводной формы (Appleman, Evans, 1965). В данной работе приводятся результаты монокристалльного рентгеноструктурного исследования природного соединения, близкого по составу к стрелкиниту, $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Алексеева и др., 1974), минералу из группы карнотита.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Природное соединение, близкое по составу к стрелкиниту, встречено в центральной Иордании в толще апатит-спурритовых мраморов формации Хатрурим (или «Пестрой зоны», Mottled Zone) (Gross, 1977; Burg et al., 1999). Породы формации образовались при высоких температурах и низких давлениях. Их минеральный состав соответствует спуррит-мервинитовой и санидинитовой фациям контактового метаморфизма (Ревердатто, 1970). При этом нижележащая толща сложена неметаморфизованными осадочными породами — известняками, мергелями, фосфоритами и т. д. Комплекс пород Хатрурима является уникальным геологическим объектом, не имеющим аналогов. Большинство исследователей предполагает, что метаморфизм обусловлен горением органического вещества. Однако эта гипотеза не может объяснить ряд особенностей геологического строения толщи. Не определены даже характер и источник самого органического вещества.

Кристаллы природного ванадата уранила (**NaUV**) приурочены к зоне интенсивного гидротермального изменения брекчированных мраморов. Мраморы превращены в карбонат-гидросиликатную породу с множеством каверн. Эта порода не содержит первичных высокотемпературных минералов (спуррита, минералов группы браун-миллерита, перовскита и пр.). Кристаллы **NaUV** (рис. 1) инкрустируют поверхности каверн. В пустотах с исследуемым соединением ассоциируют кальцит, арагонит, целестин, тридимит, иногда волконскоитоподобный минерал.

Изучение химического состава **NaUV** выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi FlexSEM 1000 с ЭДС-детектором Xplore Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 15 кВ, диаметре зонда 2 $\mu\text{м}$ и поглощенном токе 5 нА на металлическом кобальте. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: **NaK α** — альбит *Amelia*, **KK α** — **KBr**, **VK α** — ванадинит, **UM α** — UO_2 . В связи с близостью линий **KK α** (3.3129 кэВ) и **UM α** (3.1653 кэВ) к спектрам применена коррекция наложения. Содержания в изученном природном соединении остальных химических элементов с атомными номерами выше, чем у бериллия, оказались ниже предела чувствительности СЭМ-ЭДС.

Химический состав **NaUV** (среднее значение по 4 анализам) таков (мас.%): Na_2O 4.36, K_2O 4.47, V_2O_5 22.13, UO_3 69.98, сумма 100.94. Он отвечает эмпирической формуле (расчет на 12 атомов O): $\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78}\text{U}_{2.01}\text{V}_{2.00}\text{O}_{12}$, или, с учетом структурных данных, — $(\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78})_{\Sigma 1.94}(\text{U}_{1.005}\text{O}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$.

Рентгендифракционные исследования проводились на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенном монохроматическим микрофокусным

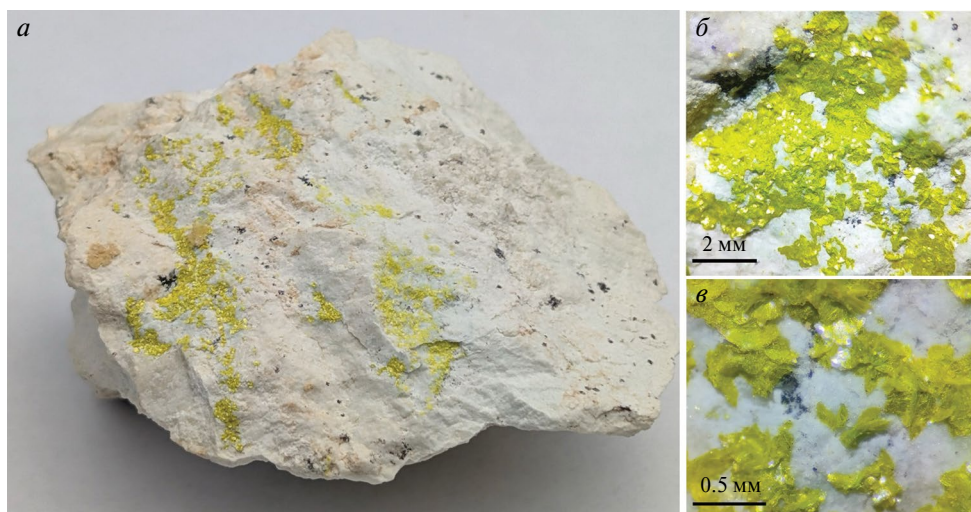


Рис. 1. Желтые кристаллы NaUV на карбонат-гидросиликатной породе формации Хатрурим (*а*; поле зрения 10 см) и увеличенные участки (*б*, *в*) того же образца.

Fig. 1. Yellow crystals of NaUV on carbonate-hydrosilicate rock of the Hatrurim formation (*a*; field of view 10 cm) and enlarged areas (*b*, *c*) of the same sample.

MoK α источником излучения PhotonJet-S ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) работающем при 50 кВ и 1.0 мА, и гибридным фотонным счетчиком NuPix 6000HE. Экспозиция подбиралась эмпирически в зависимости от размера кристалла и интенсивности полученных отражений; максимальная заданная экспозиция составила 470 сек.

Процедуры интегрирования, а также введения поправок на поляризацию и эффект Лоренца выполнялись в программном комплексе *CrysAlisPro* (2023). К сожалению, отобранные кристаллы слишком малы для введения поправки на поглощение численным методом на основе воссозданной трехмерной модели кристалла, поэтому вводилась эмпирическая поправка на поглощение на основе сферических гармоник с помощью SCALE3 ABSPACK алгоритма. Кристаллическая структура решена с помощью алгоритма двойного пространства *SHELXT* (Sheldrick, 2015a) и уточнена методом наименьших квадратов *SHELXL* (Sheldrick, 2015b), встроенных в программный комплекс *OLEX2* (Dolomanov et al., 2009).

ДАННЫЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Первичные дифракционные данные, полученные от разных кристаллов, размер которых не превышал 15 мкм, показали, что все наблюдаемые дифракционные картины содержат достаточно интенсивное диффузное рассеяние (рис. 2), осложняющее отбор кристалла, приемлемого для сбора полного массива данных. В результате нами были получены дифракционные данные для трех различных кристаллов, два из которых демонстрируют идентичные особенности распределения отражений. В связи с этим дальнейшее обсуждение дифракционных данных проведено на основании двух наиболее качественных массивов.

Первые полученные данные с кристалла № 1, после соответствующей обработки, позволили рассчитать следующие параметры элементарной ячейки (ПЭЯ): ромбическая симметрия, примитивная ячейка, $a = 33.64$, $b = 8.28$, $c = 10.61 \text{ \AA}$, $V = 2959 \text{ \AA}^3$.

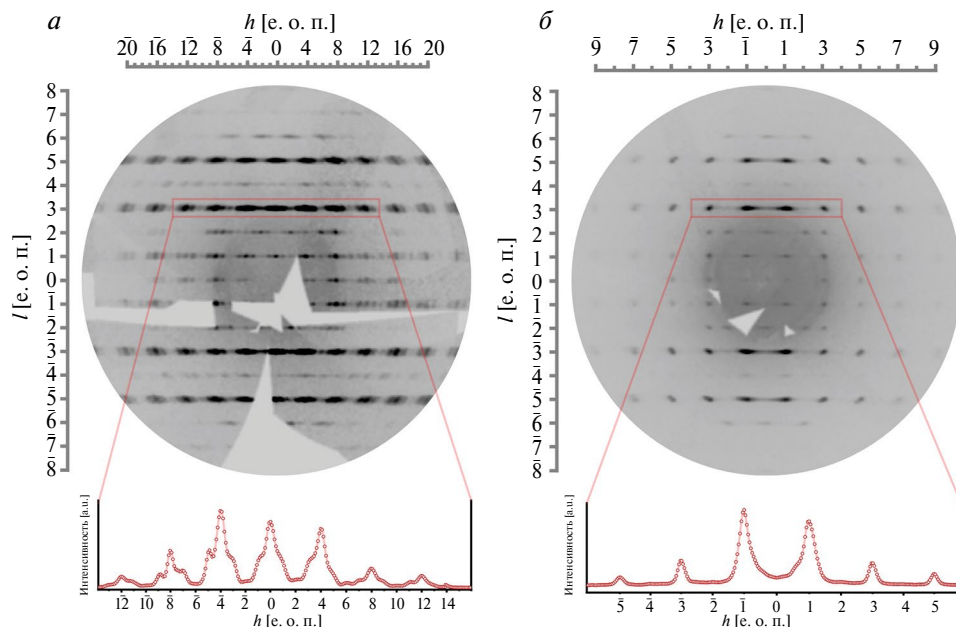


Рис. 2. Прецизионные изображения $h1l$ срезов обратного пространства кристалла № 1 (а) и № 2 (б). См. пояснения в тексте.

Fig. 2. Precision $h1l$ images of reciprocal space slices of crystal № 1 (a) and № 2 (b). See text for details.

Полученные ПЭЯ находятся в хорошем согласии как с ПЭЯ различных минералов группы карнотита (параметры b и c), а параметр a хорошо согласуется с параметрами стрелкинита, рассчитанными в оригинальной публикации (Алексеева и др., 1974). Однако дальнейшая обработка массива в данной ячейке удовлетворительных результатов не дала; несмотря на приемлемое значение внутреннего фактора сходимости ($R_{\text{int}} = 16\%$), структуру не удалось решить ни в одной из возможных пространственных групп. Попытки обработать массив данных в других ячейках (иные ПЭЯ, другая симметрия), а также с введенными законами двойникования для разных ячеек, результатов не дали.

В процессе поиска был найден кристалл № 2 (NaUV), показывавший менее интенсивное диффузное рассеяние, и отсутствие значительного расщепления отражений на дальних углах 2θ . Полный массив дифракционных данных позволил определить ячейку со следующими параметрами: ромбическая симметрия, примитивная ячейка, $a = 13.37$, $b = 8.24$, $c = 10.62$ Å, $V = 1168$ Å³. В результате обработки массива в данной ячейке получена начальная модель с приемлемым внутренним фактором сходимости ($R_{\text{int}} = 15.5\%$), а в ходе попыток решения структуры в различных пространственных группах наиболее оптимальные параметры получены в пространственной группе $Pccn$ (№ 56; табл. 1). Дальнейшее уточнение структурной модели позволило с достаточной степенью уверенности уточнить позиции атомов (табл. 2), формирующих уранил-ванадатные слои, что подтверждается расчетом баланса валентностей связей (табл. 3, 4). Уточнение позиций атомов межслоевого пространства осложнено как изоморфным замещением, так и принципиально низким качеством полученного массива данных. Так, нами были обнаружены три позиции, две из которых являются следствием разупорядочения одной общей позиции. Финальный фактор сходимости для отражений с $F^2 > 2\sigma(F^2)$ составил: $R_1 = 17.9\%$.

Таблица 1. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры **NaUV****Table 1.** Crystal parameters, data collection and structure refinement details of **NaUV**

Кристаллографические параметры	
Химическая формула	(Na _{1.12} K _{0.88})(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈)
M_r	830.14
Пространственная группа	Pccn
a, b, c (Å)	13.355(3), 8.2368(7), 10.6180(11)
V (Å ³)	1168.0(3)
Z	4
μ (мм ⁻¹)	29.604
Рассчитанная плотность (г/см ³)	4.721
Параметры сбора дифракционных данных	
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Тип излучения	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Размеры кристалла (мм)	0.015 $\times$ 0.010 $\times$ 0.001
Угловой диапазон 2θ (°)	6.964–49.992
Температура (К)	296(2)
Диапазон hkl	$-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, -12 \leq l \leq 12$
Количество измеренных отражений, независимых отражений и отражений с $I > 2\sigma(I)$	17878, 1032, 726
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.595
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.151, 0.048
Параметры уточнения	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.179, 0.403, 1.24
R_1 и wR_2 для всех данных	0.214, 0.427
Количество уточняемых параметров	43
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\min}$ и $\Delta\rho_{\max}$ (e ⁻ Å ⁻³)	-3.82/12.24
CSD	2409185

Таблица 2. Координаты атомов, заселенность позиций и изотропные параметры их теплового смещения (Å²) в кристаллической структуре **NaUV****Table 2.** Fractional atomic coordinates, site occupancies and isotropic thermal displacement parameters of atoms (Å²) in the crystal structure of **NaUV**

Позиция	Заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
U1	—	0.5022(3)	0.5175(3)	0.6817(2)	0.0228(11)
V1	—	0.4414(9)	0.8552(16)	0.5373(12)	0.019(3)
O1	—	0.632(4)	0.568(7)	0.679(5)	0.022(11)
O2	—	0.377(4)	0.480(7)	0.694(5)	0.026(13)
O3	—	0.452(4)	0.787(6)	0.708(5)	0.018(11)
O4	—	0.47322	0.660281	0.48833	0.047(17)
O5	—	0.508(4)	0.942(7)	0.399(5)	0.032(13)
O6	—	0.327(4)	0.872(7)	0.519(5)	0.022(12)
K1	K _{0.9(3)} Na _{0.1(3)}	0.25	0.75	0.774(3)	0.027(11)
Na2	Na _{0.77(14)}	0.75	0.75	0.968(9)	0.07(3)
Na3	Na _{0.23(14)}	0.75	0.75	0.823(16)	0.01(5)

Таблица 3. Рассчитанный баланс валентностей связей для кристаллической структуры **NaUV**
Table 3. Bond valence analysis (v. u. = valence units) for the crystal structure of **NaUV**

Атом	O1	O2	O3	O4	O5	O6	$\Sigma_{\text{катионы}}$
U1	1.75	2.03	0.54 + 0.57	0.53 + 0.48	0.55	—	6.45
V1	—	—	0.77	1.16	0.85+0.71	1.90	5.40
K1	0.07 $\times$ 2	0.11 $\times$ 2	0.15 $\times$ 2	—	—	0.10 $\times$ 2	1.01
Na2	0.10 $\times$ 2	0.13 $\times$ 2	—	—	—	—	0.46
Na3	0.03 $\times$ 2	0.04 $\times$ 2	—	—	—	0.02 $\times$ 2	0.19
$\Sigma_{\text{анионы}}$	1.96	2.28	2.03	2.17	2.12	2.12	—

Примечание. Параметры для расчета валентностей связей взяты из работы (Hawthorne, Gagné, 2015).

Таблица 4. Избранные длины межатомных связей в кристаллической структуре **NaUV**
Table 4. Selected interatomic bond lengths in the crystal structure of **NaUV**

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
U1—O1	1.78 (5)	V1—O3	1.90 (5)
U1—O2	1.71 (5)	V1—O4	1.740 (13)
U1—O3	2.33 (5)	V1—O5	1.86 (6)
U1—O3 ⁱ	2.31 (5)	V1—O5 ^{iv}	1.93 (6)
U1—O4 ⁱⁱ	2.347 (2)	V1—O6	1.55 (5)
U1—O4	2.397 (2)	Na2—O1	2.66 (11)
U1—O5 ⁱⁱⁱ	2.33 (6)	K1—O2	2.92 (6)
K1 ⁱ —O1	3.10 (5)	Na2 ⁱ —O2	2.55 (6)
Na1—O2	2.92 (6)	K1—O6	3.06 (6)
K1—O3	2.81 (5)	K1 ^v —O6	2.97 (6)
Na1—O3	2.81 (5)		

Коды симметрии: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$; (v) $x, -y+3/2, z-1/2$.

Кристаллическая структура **NaUV** содержит один симметрично независимый атом урана, формирующий две короткие связи с атомами кислорода (1.71 и 1.78 Å), образуя таким образом линейный уранил-ион (*Ur*). Уранил ион в экваториальной плоскости окружен пятью атомами кислорода ванадатных групп (2.33—2.40 Å). Образованные уранильные бипирамиды делят одно общее ребро с формированием димера, каждый из которых, в свою очередь, имеет четыре общие вершины с бипирамидами четырех соседних димеров (по две вершины на каждую бипирамиду), формируя таким образом слой франсвиллитовой топологии, перпендикулярный направлению [100] (рис. 3, а). В получившихся пустотах слоя расположены димеры из двух реберно-связанных тетрагональных пирамид VO₅. В структуре содержится один симметрично независимый атом ванадия, образующий одну короткую (1.55 Å) и четыре удлиненных (1.74—1.93 Å) связи с атомами О, формирующих тетрагональную [4+1] пирамиду. Две пирамиды соединяются через общее ребро, с образованием димера [V₂O₈], где апикальные вершины направлены в противоположные стороны (вверх и вниз) относительно оснований.

В межслоевом пространстве обнаружено три позиции катионов (рис. 3, б). Позиция *M1*, согласно уточнению заселенностей с помощью свободных переменных (фактор рассеяния 18.1 e/Å³), преимущественно заселена катионами K⁺ (K_{0.9}Na_{0.1}). Данная позиция расположена между тетрагональными пирамидами VO₅ соседних

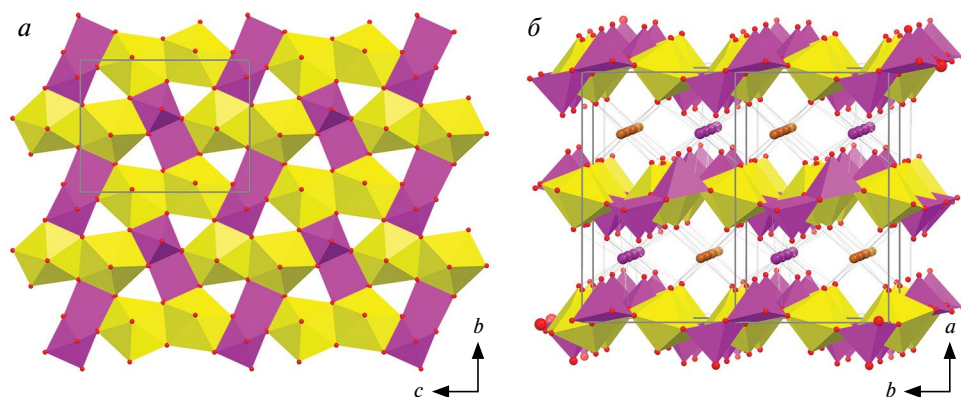


Рис. 3. Уранил-ванадатный слой (а) и боковая проекция (б) кристаллической структуры NaUV. U = желтый; V = пурпурный; K = фиолетовый; Na = коричневый; O = красный.

Fig. 3. Uranyl vanadate layer (a) and side view (b) of the crystal structure of NaUV. U = yellow; V = purple; K = violet; Na = brown; O = red.

слоев и образует свои наиболее короткие связи с апикальными вершинами двух пирамид соседних слоев (2.97 Å) и двумя экваториальными вершинами этих же пирамид (2.81 Å). Еще две связи образуются с апикальными вершинами следующих двух пирамид VO_5 (3.06 Å). Координационное окружение данной позиции завершается образованием еще четырех связей с апикальными вершинами четырех уранильных бипирамид (2.92 ($\times 2$) и 3.10 ($\times 2$) Å).

Позиции *M2* и *M3* расположены на расстоянии 1.5 Å друг от друга, что слишком близко для образования любой из связей между атомами, обнаруженными химическим анализом; следовательно, в рамках настоящего кристаллохимического анализа они рассматриваются как расщепление одной позиции. Однако нельзя не учитывать тот факт, что химический состав, рассчитанный согласно данным электронной микроскопии, был получен с другого кристалла, пусть и найденного совместно с кристаллом № 2, для которого был выполнен рентгеноструктурный анализ. Поэтому, можно допустить вариации в заселении позиций *M2* и *M3*. Согласно уточнению структуры с помощью свободных переменных, позиция *M2* (фактор рассеяния $2.9 \text{ e}/\text{\AA}^3$) частично заселена катионами Na^+ (фактор заселенности позиции равен 0.23), и образует четыре относительно коротких связи 2.55 ($\times 2$) и 2.66 ($\times 2$) Å, что, учитывая низкую заселенность, вполне допустимо для катионов Na^+ . Позиция *M3* (фактор рассеяния $8.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$, что соответствует фактору заселенности позиции 0.77), в свою очередь, демонстрирует четыре более длинных связи (3.07 ($\times 2$) и 3.12 ($\times 2$) Å). Учитывая комбинацию из разупорядоченного характера межслоевого пространства и общего низкого качества массива дифракционных данных, можно предположить, что данная позиция может быть еще более дробно расщеплена. Кроме того, нельзя полностью отрицать вхождение в данную позицию молекул гидроксония H_3O^+ , что вполне будет соответствовать необходимости компенсации отрицательного заряда уранил-ванадатных слоев. Нужно отметить, что позиции *M2* и *M3* расположены в своеобразных «цеолитоподобных каналах», вытянутых вдоль *c*, формируемых противофазными изгибами уранил-ванадатных слоев сверху и снизу, и позициями *M1* с боковых сторон, что может приводить к гораздо более сильному разупорядочению, нежели это наблюдается на картах электронной плотности текущей структурной модели.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все исследованные монокристаллы природного ванадата уранила **NaUV** демонстрируют низкое качество дифракции. На рис. 2 показаны прецизионные изображения срезов обратного пространства по плоскостям $h1l$ кристаллов № 1 (рис. 2, *а*) и № 2 (рис. 2, *б*). Как можно заметить, распределение отражений на срезе обратного пространства кристалла № 1 характеризуется регулярностью, упорядоченностью и достаточно сильным диффузным рассеянием. Такое распределение может быть ассоциировано как с параметром a ячейки равным $33 \text{ \AA}$ (что условно соответствует расстоянию между уранил-ванадатными слоями ячейки с $Z = 8$), так и с немероздрическим двойникованием моноклинной ячейки, с законом двойникования, соответствующим операции симметрии вращения вокруг оси 2 порядка. Тем не менее, многочисленные попытки довести обработку дифракционных данных до приемлемой модели результата не дали, поэтому причина подобного распределения остается неизвестной. С определенной долей уверенности можно утверждать, что элементарную ячейку данного кристалла нельзя получить с помощью рациональных отношений с кристаллом № 2. Так, наиболее интенсивные отражения (например, 013, 413, 813), соответствуют параметру $a \approx 8.41 \text{ \AA}$ вдоль среза $h13$. Такой параметр a относительно неплохо соответствует параметрам элементарных ячеек других минералов группы карнотита: так, в маргаритасите (Wenrich et al., 1982) он равен $7.25 \text{ \AA}$ ($Z = 2$), в финчите (Spano et al., 2023) — $16.25 \text{ \AA}$ ($Z = 4$), в метатюямуните (Burciaga-Valencia et al., 2010) — $16.86 \text{ \AA}$ ($Z = 4$). Нельзя также не упомянуть экспериментальные работы по синтезу натриевых ванадатов уранила, в которых сообщалось о синтезе трех различных фаз $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) (Suleimanov et al., 2012), для которых параметр a вполне соответствует определенному нами значению: 6.02, 7.72 и 16.24 для безводной, 1- и 2-водной фазы соответственно. Все три синтетические фазы являются моноклинными, и потенциально могут являться родственными найденному нами соединению **NaUV**.

Отдельного упоминания заслуживает интенсивное диффузное рассеяние, наблюдаемое на дифракционной картине кристалла № 2 (рис. 2, *б*). Диффузное рассеяние наблюдается исключительно вдоль направления a , что говорит о наличии разупорядочения в ориентировке слоев вдоль этого направления (ошибки упаковки). Таким образом, можно предположить, что уточненные позиции в межслоевом пространстве характеризуют усредненную кристаллическую структуру; однако, в межслоевом пространстве может также присутствовать определенное количество H_2O (или H_3O). Более конкретные выводы можно было бы сделать после комплексного спектроскопического исследования (см. например, Корняков et al., 2023), что не представляется возможным в виду плохого качества исследованного вещества. Опосредованным подтверждением данного вывода служит как сама кристаллическая структура, так и межслоевое расстояние равное $a/2 = 6.68 \text{ \AA}$; в то же время, в структуре маргаритасита ($\text{Cs, K, H}_3\text{O}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) расстояние между слоями равно $6.94 \text{ \AA}$. Отметим, что в структуре $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$ (Suleimanov et al., 2012) расстояние между слоями составляет $6.02 \text{ \AA}$; разницу можно объяснить, разницей в симметрии (синтетический аналог является моноклинным, что дает структуре больше степеней свободы в укладке слоев), а также входением атомов K^+ в кристаллическую структуру **NaUV**.

Кристаллическая структура, представленная в настоящем исследовании, отличается от всех, опубликованных ранее для минералов группы карнотита. Как было отмечено Сидоренко (1978), полиптипия является характерным признаком ванадатов уранила, что выражается в различной укладке уранил-ванадатных слоев. На рис. 4 приведены примеры укладки слоев в структурах различных минералов группы карнотита и сходных с ними синтетических соединений. В безводных структурах карнотита (Appleman, Evans, 1965) и синтетического Na-уранил-ванадата (Suleimanov et al., 2012) реализуется идентичная схема полиптипии (рис. 4, *а, д*) с небольшим смещением нижележащего

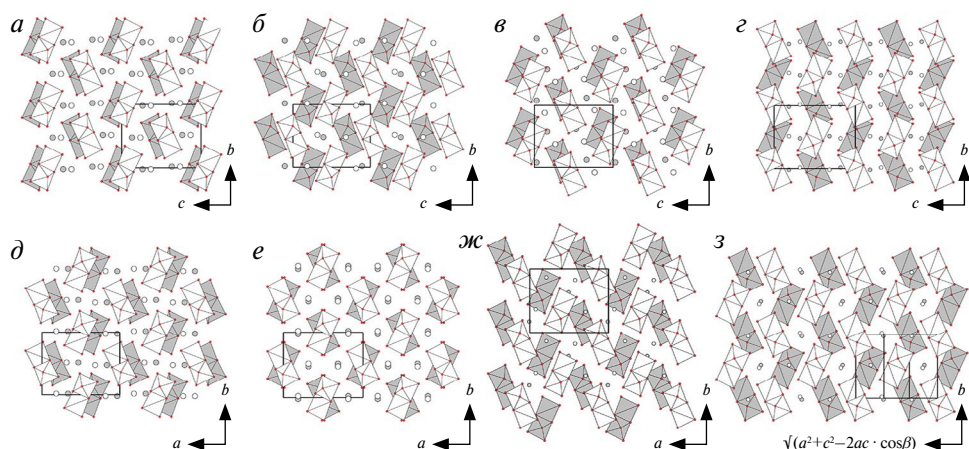


Рис. 4. Проекция укладки слоев в структурах $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Suleimanov et al., 2012) (а), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (б), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (в), $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (**NaUV**) (з), дегидратированного аналога карнотита $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Appleman, Evans, 1965) (д), франсвиллита (Mereiter, 1986) (е), вануралита (Plášil, 2017) (жс) и вандермеершита (Plášil et al., 2019) (з). Для ясности первый слой изображен белыми полиэдрами (VO_5) и атомами (U), второй — серыми; красный = кислород.

Fig. 4. Projection of layer stacking in the structures of $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Suleimanov et al., 2012) (а), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (б), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (в), $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (**NaUV**) (з), dehydrated analogue of carnotite $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Appleman, Evans, 1965) (д), francavillite (Mereiter, 1986) (е), vanuralite (Plášil, 2017) (жс) и vandermeerscheite (Plášil et al., 2019) (з). For clarity, the first layer is represented by white polyhedra (VO_5) and atoms (U), while the second layer is shown in gray; red = oxygen.

слоя в одном направлении. Чуть значительнее, но по схожей схеме (рис. 4, б, в, жс, з), смещение выражено в структурах одно- и двух-водных Na уранил-ванадатов (Suleimanov et al., 2012), вануралита (Plášil, 2017) и вандермеершита (Plášil et al., 2019). В структуре франсвиллита (Mereiter, 1986) нижележащий слой развернут вокруг оси 2-порядка, проходящей между слоями (рис. 4, е). Тогда как в структуре **NaUV** каждый следующий слой преобразован согласно плоскости скользящего отражения, расположенной между слоями, что приводит к образованию «лент» из димеров ванадатных пирамид в проекции на плоскость (100), что является уникальной особенностью данной структуры (рис. 4, з). Вхождение K в структуру **NaUV** объясняет увеличение межслоевого расстояния по сравнению с чисто Na-содержащей фазой (Suleimanov et al., 2012). А наличие двух преимущественно K и Na позиций в **NaUV**, по всей видимости, в виду локальных различий в межатомных контактах, приводит к изгибанию слоев, образованию двух разных типов каналов в межслоевом пространстве (рис. 3, б) и изменению политипа в сравнении с K и Na безводными структурами (Appleman, Evans, 1965; Suleimanov et al., 2012).

В качестве заключения можно отметить, что представленная структурная модель природного уранил-ванадата является вполне достоверной, хотя расшифровка кристаллической структуры сняла не все вопросы о форме нахождения данного соединения в природных условиях. Остается не вполне ясной вероятная степень гидратации. Можно допустить, что данная фаза является дегидратированным аналогом стрелкинита. Тогда, по аналогии с парой минералов тюямунит — метатюямунит (Stern et al., 1956; Burciaga-Valencia et al., 2010), которые характеризуются значительным содержанием воды (5—8.5 H_2O и 3—5 H_2O соответственно) и, как следствие, вариаций параметров ячеек, отвечающих за межслоевое расстояние (20.40 и 16.86 Å соответственно),

можно предположить, что исследованный нами кристалл № 1 соответствует стрелкиниту с 6 молекулами H_2O на формулу (Алексеева и др., 1974), а фазу **NaUV** можно назвать условным «метастрелкинитом». Вместе с тем, для родственного К-содержащего аналога стрелкинита, карнотита, кристаллическая структура также определена только для безводной модификации, что может свидетельствовать о сложности структурного исследования гидратированных щелочных ванадатов уранила в связи с их дегидратацией в природных условиях.

Благодарность. Авторы выражают искреннюю признательность акад. С. В. Кривичеву за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

Источники финансирования. Исследования проведены при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-17-00080. Рентгendifракционные исследования были выполнены в Ресурсном центре «Рентгendifракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеева М. А., Черников А. А., Шашкин Д. П., Конькова Е. А., Гаврилова И. Н. Стрелкинит — новый уранилванадат // ЗВМО. 1974. Т. 103. № 5. С. 576—580.

Копченова Е. В., Скворцова К. В., Силантьева Н. И., Сидоренко Г. А., Михайлова Л. В. Моурит — новый гипергенный урано-молибденовый минерал // ЗВМО. 1962. Т. 91. С. 67—71.

Некрасова З. А. Водный фосфат уранила и аммония (урамфит), $\text{NH}_4(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Вопросы геологии урана. М.: Атомиздат, 1957. С. 67—72.

Реввердатто В. В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970. 272 с.

Сидоренко Г. А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.

The Crystal Structure of a Natural Phase $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ and Its Relation to Strelkinite

I. V. Korniyakov^{a, b, *}, A. V. Kasatkin^c, M. N. Murashko^a, V. V. Gurzhiy^a

^a*Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

^b*Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre, RAS, Apatity, Russia*

^c*Fersman Mineralogical Museum, RAS, Moscow, Russia*

A single-crystal X-ray diffraction study of novel natural uranyl-vanadate phase, discovered in the rocks of the Hatrurim formation and close in composition to the mineral strelkinite, has been carried out. The studied crystal is orthorhombic, space group *Pccn*, $a = 13.355(3)$, $b = 8.2368(7)$, $c = 10.6180(11)$ Å, $V = 1168.0(3)$ Å³, $Z = 4$, $R_1 = 0.179$, CSD2409185. The crystalline chemical formula obtained in a course of the X-ray diffraction experiment is $(\text{Na}_{1.12}\text{K}_{0.88})(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$, which is in a good agreement with that calculated from the chemical analysis data $(\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78})_{\Sigma 1.94}(\text{U}_{1.005}\text{O}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$. Despite the high convergence parameters, the structural model can be considered as quite reliable, especially in the part of the uranyl-vanadate layers of the carnotite type. Strong diffuse scattering does not allow more precise refinement of the partially disordered sites of the interlayer cations. The mutual arrangement of the vanadate pyramids dimers in neighbor layers is unique in comparison with the crystal structures of other carnotite group minerals and related synthetic phases. It can be assumed that the studied phase is potentially a new mineral species — a dehydrated analogue of strelkinite — which cannot be approved yet due to the lack of sufficient material. Then, by analogy with tyuyamunite—metatyuyamunite pair, it can be called “metastrelkinite”.

Keywords: uranyl, vanadate, strelkinite, mineral, carnotite group, crystal structure

REFERENCES

- Alekseeva M. A., Chernikov A. A., Shashkin D. P., Konkova E. A., Gavrilova I. N. Strelkinite — a new uranyl vanadate. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1974**. Vol. 103. N 5. P. 576—580 (in Russian).
- Appleman D. E., Evans H. T. Jr. The crystal structures of synthetic anhydrous carnotite, $K_2(UO_2)_2V_2O_8$, and its cesium analogue, $Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$. *Amer. Miner.* **1965**. Vol. 50. P. 825—842.
- Burciaga-Valencia D. C., Reyes-Cortés M., Reyes-Rojas A., Rentería-Villalobos M., Esparza-Ponce H., Fuentes-Cobas L., Fuentes-Montero L., Silva-Sáenz M., Herrera-Peraza E., Muñoz A., Montero-Cabrera M. E. Characterization of uranium minerals from Chihuahua using synchrotron radiation. *Rev. Mex. Sci.* **2010**. Vol. 56. P. 75—81.
- Burg A., Kolodny Y., Lyakhovsky V. Haturim-2000: The “Mottled Zone” revisited, forty years later. *Israel J. Earth Sci.* **1999**. Vol. 48. P. 209—223.
- Gagné O. C., Hawthorne F. C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Cryst., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2015**. Vol. 71. P. 562—578.
- Gross S. The mineralogy of the Haturim formation, Israel. *Geol. Survey Bull.* **1977**. Vol. 70. 80 p.
- Gurzhiy V. V., Kasatkin A. V., Chukanov N. V., Plášil J. Uramphite, $(NH_4)(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$, from the second world occurrence, Beshtau uranium deposit, Northern Caucasus, Russia: crystal-structure refinement, infrared spectroscopy, and relation to uramarsite. *Amer. Miner.* **2025**. Vol. 110. <https://doi.org/10.2138/am-2024-9313>
- Kopchenova E. V., Skvortsova K. V., Silantyeva N. I., Sidorenko G. A., Mikhailova L. V. Mourite — a new hypergenic uranium-molybdenum mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1962**. Vol. 91. N 1. P. 67—71 (in Russian).
- Kornyakov I. V., Gurzhiy V. V., Kuz'mina M. A., Krzhizhanovskaya M. G., Chukanov N. V., Chislov M. V., Korneev A. V., Izatulina A. R. Crystal Chemistry of the Copper Oxalate Biomineral Moolooite: The First Single-Crystal X-ray Diffraction Studies and Thermal Behavior. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**. Vol. 24. P. 6786.
- Kuporev I. V., Kalashnikova S. A., Gurzhiy V. V. Crystal Chemistry and Structural Complexity of the Uranyl Vanadate Minerals and Synthetic Compounds. *Crystals*. **2025**. Vol. 15. N 1. P. 43. <https://doi.org/10.3390/cryst15010043>
- Lussier A. J., Lopez R. A. K., Burns P. C. A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. P. 177—283.
- Mereiter K. Crystal structure refinement of two francevillites, $(Ba, Pb)[(UO_2)_2V_2O_8] \cdot 5H_2O$. *Neu. Jähr. Miner. Monatsh.* **1986**. P. 552—560.
- Nazarchuk E. V., Tagirova Y. G., Charkin D. O., Krzhizhanovskaya M. G., Kasatkin A. V., Krivovichev S. V., Gurzhiy V. V. Crystal structure and high-temperature behavior of synthetic mourite, $(UO_2)Mo_5O_{14}(OH)_4(H_2O)_2$. *Russ. Geol. Geophys.* **2025**. <https://doi.org/10.2113/RGG20254846>
- Nekrasova Z. A. Aqueous phosphate of uranyl and ammonium (uramphite) $NH_4(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$. In: *Uranium Geology Issues*. Moscow: Atomizdat, **1957**. P. 67—72 (in Russian).
- Piret P., Declercq J. P., Wauters-Stoop D. Structure cristalline de la sengiérite. *Bull. Minéral.* **1980**. Vol. 103. P. 176—178.
- Plášil J. Crystal structure of vanuralite, $Al[(UO_2)_2(VO_4)_2](OH) \cdot 8.5H_2O$. *Z. Kristallogr. — Cryst. Mater.* **2017**. Vol. 232. P. 807—814.
- Plášil J., Kampf A. R., Škoda R., Čejka J. Vandermeerscheite, a new uranyl vanadate related to carnotite, from Eifel, Germany. *J. Geosci.* **2019**. Vol. 64. P. 219—227.
- Reverdatto V. V. Facies of contact metamorphism. Moscow: Nedra, **1970**. 272 p. (in Russian).
- Sidorenko G. A. Crystal chemistry of uranium minerals. Moscow: Atomizdat, **1978**. 216 p. (in Russian).
- Spano T. L., Olds T. A., Hall S. M., Van Gosen B. S., Kampf A. R., Burns P. C., Marty J. Finchite, $Sr(UO_2)_2(V_2O_8) \cdot 5H_2O$, a new uranyl sorovanadate with the francevillite anion topology. *Amer. Miner.* **2023**. Vol. 108. P. 383—388.
- Stern T. W., Stieff L. R., Girhard M. N., Meyrowitz R. The occurrence and properties of metatyuyamunite, $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3-5H_2O$. *Amer. Miner.* **1956**. Vol. 41. P. 187—201.
- Suleimanov E. V., Somov N. V., Chuprunov E. V., Mayatskikh E. F., Alekseev E. V. A Detailed study of the dehydration process in synthetic strelkinite, $Na[(UO_2)(VO_4)] \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 2$). *Z. Kristallogr. — Cryst. Mater.* **2012**. Vol. 227. P. 522—529.
- Wenrich K. J., Modreski P. J., Zielinski R. A., Seeley J. L. Margaritasite: a new mineral of hydrothermal origin for the Peña Blanca uranium district, Mexico. *Amer. Miner.* **1982**. Vol. 67. P. 1273—1289.