УДК 549.753.6 doi: 10.25993/FM.2026.60.2026.006

Электронная версия доступна на сайте
www.fmm.ru/Новые данные о минералах

Минералогический музей
имени А.Е. Ферсмана РАН

Новые данные о минералах, том 60, вып. 2 (2026), 60–68

НДМ

Изоморфное вхождение ванадия в кристаллическую структуру бразилианита

Артемкина К.С.[1], Вяткин С.В.[1], Гриценко Ю.Д.[1,2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет; vyt_box@mail.ru*
[2]*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва*

Данные исследования кристалла бразилианита $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$ из Галилеи, Минас-Жерайс, Бразилия, методом электронного парамагнитного резонанса показывают, что ванадий изоморфно входит в кристаллическую структуру, замещая алюминий в трех независимых структурных позициях. В результате на спектре ЭПР появляются три октетные системы линий, соответствующие связанным с ванадием парамагнитным центрам A, B и C. Центры характеризуются различающимися значениями ***g***-фактора и постоянной сверхтонкого расщепления ***A***. В координации замещаемых позиций алюминия участвуют группы $(OH)^-$; при замещении алюминия ванадием одна из них редуцируется до O^{2-}, формируя связь V = O и образуя молекулярный ион ванадила $(VO)^{2+}$. Существует вариативность формирования связи V = O в октаэдрическом окружении каждой позиции Al, поскольку в них присутствуют две либо три структурно неэквивалентные группы $(OH)^-$. Рассмотрение суперсверхтонкого расщепления линий ЭПР-спектров трех типов парамагнитных центров, связанных с ванадием, позволяет соотнести центры A, B и C с позициями Al(2), Al(1) и Al(3) соответственно в кристаллической структуре бразилианита.

Ключевые слова: бразилианит, ЭПР, ванадий, ион ванадила, парамагнитный центр, изоморфизм.

Введение

Бразилианит – водный фосфат алюминия и натрия $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$, образующий кристаллы моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$). Кристаллическая структура подробно описана [Gatehouse and Miskin, 1974; Gatta et al., 2013], в последней работе положения ионов H^+ уточнены с помощью нейтронографии. Структура образована цепочками искаженных Al – $O_n(OH)_m$-октаэдров, соединенных тетраэдрами PO_4; в полостях этого каркаса располагаются атомы Na. Алюминий занимает три независимые позиции (рис. 1), Al(1) и Al(3) имеют координацию $[AlO_3(OH)_3]$, а Al(2) окружен четырьмя атомами кислорода и двумя гидроксильными группами $[AlO_4(OH)_2]$. Атомы фосфора занимают две независимые позиции, они окружены только атомами кислорода, группы $(OH)^-$ не участвуют в их координации. Октаэдры, координирующие алюминий, соединяются между собой ребрами.

Состав, структура и свойства бразилианита хорошо изучены [Gatehouse and Miskin, 1974; Hill, Lehmann, 1978; Requardt et al., 1982; Landrath, Lehmann, 1987; Čobic et al., 2011; Frost, Xi, 2012; Dencheva, Kostov, 2016; Gatta et al., 2013; Kostov and Dencheva, 2017; Огородова и др., 2022]; некоторым пробелом остается изоморфное вхождение в структуру ванадия. Предположение о возможности такого вхождения высказано в исследовании [Kostov and Dencheva, 2017], а в работе [Огородова и др., 2022] наличие в природном бразилианите структурного ванадия экспериментально обосновано.

Анализ данных ЭПР о координации ванадия в кристаллических структурах различных минералов и химических соединений, в том числе фосфатов алюминия (табл. 1), показывает возможность

его изоморфного вхождения как в катионные, так и в анионные позиции.

Следует отметить, что ион V^{4+} ($3d^1$, спин S = 1/2) парамагнитен, взаимодействие единственного неспаренного электрона с ядром ^{51}V (природное содержание изотопа 99.76%, спин ядра I = 7/2) обуславливает характерную октетную сверхтонкую структуру спектра ЭПР. В то же время ион V^{5+} ($3d^0$) в большинстве случаев непарамагнитен, он становится ЭПР-видимым, например, в случае добавления кислородной вакансии [Важенин и др., 2023]. Отметим, что вхождение ванадия в тетраэдрические позиции кристаллических структур (по анионному механизму) приводит к меньшим величинам максимального расщепления ***A*** (300–400 MHz). В случае же вхождения ванадия в октаэдрические позиции (по катионному механизму) часто возникает молекулярный ион ванадила VO^{2+}, в этом случае величина максимального сверхтонкого расщепления ***A*** может превышать 500 MHz, а значения ***g***-фактора в среднем больше (табл. 1).

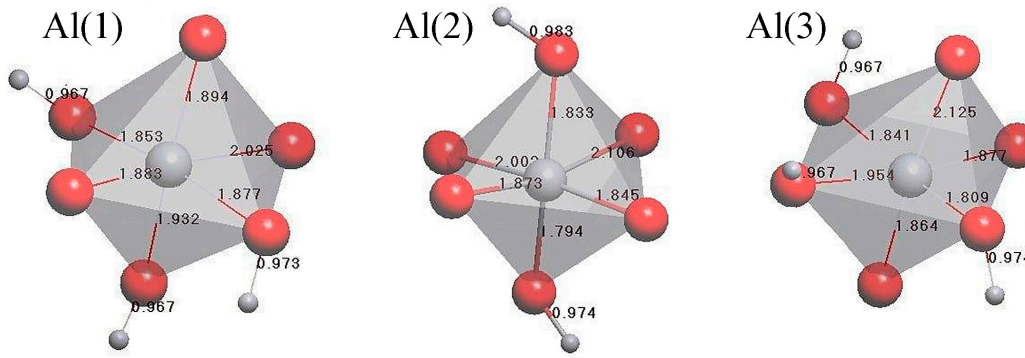

Рис. 1. Полиэдры Al(1–3) в кристаллической структуре бразилианита. Для моделирования использованы межатомные расстояния и углы из работы [Gatta et al., 2013].

Таблица 1. Параметры связанных с ванадием парамагнитных центров в минералах и синтетических соединениях

Минерал	Полиэдр, замещаемый ион	***g***-фактор	***A***, MHz	Источник
Апофиллит $KCa_4[Si_4O_{10}]_2(OH,F)\cdot 8H_2O$	Октаэдр, Ca^{2+}	$g\parallel$ = 1.934 $g\perp$ = 1.983	$A\parallel$ = 514.0 $A\perp$ = 202.9	[Ramakrishnan et al., 1991]
Вавеллит $Al(OH)_3(PO_4)_2\cdot 5H_2O$	Октаэдр, Al^{3+}(1) Октаэдр, Al^{3+}(2)	$g\parallel$ = 1.931 $g\perp$ = 1.963 $g\parallel$ = 1.944 $g\perp$ = 1.978	$A\parallel$ = 514.3 $A\perp$ = 174.8 $A\parallel$ = 515.3 $A\perp$ = 185.0	[Nazarova et al., 1991]
Титанит $CaTiOSiO_4$	Октаэдр, Ti^{4+}	g_z = 1.943 $(g_x+g_y)/2$ = 1.958.	A_z = 522.5 $(A_x+A_y)/2$ = 163.3	[Vassilikou-Dova & Lehmann, 1988]
Фторвавеллит $Al_3(PO_4)_2(OH)_2F\cdot 5H_2O$	Октаэдр, Al^{3+}(1) Октаэдр, Al^{3+}(2)	g_x = 1.984 g_y = 1.992 g_z = 1.937 g_x = 1.996 g_y = 1.998 g_z = 1.935	A_x = 222.5 A_y = 222.5 A_z = 532.5 A_x = 221.4 A_y = 221.4 A_z = 528.6	[Гриценко и др., 2026]
Форстерит Mg_2SiO_4	Тетраэдр, Si^{4+}	g_x = 1,9078 g_y = 1.9203 g_z = 1.8264	A_x = 127.7 A_y = 120 A_z = 401	[Gracheva et al., 2013]
$Na_5AlF(PO_4)_2$	Тетраэдр, P^{5+}	g_x = 1.9507; g_y = 1.9541; g_z = 1.9514;	A_x = 288 A_y = 247 A_z = 316.3	[Важенин и др., 2023]

В данной работе позиции, занимаемые ванадием в кристаллической структуре бразилианита, а также детали их окружения изучались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Образец и методы исследования

Исследован образец бразилианита из района Галилея, Минас-Жерайс, Бразилия. Образец № 84813 предоставлен Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН, это фрагмент прозрачного монокристалла светло-желтого цвета размером 8×3.5×2.5 мм (рис. 2).

Спектры парамагнитных центров регистрировались на ЭПР-спектрометре Varian-E115 (кафедра минералогии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова). Измерения производились в X-диапазоне (~ 9.4 гГц) при амплитуде модуляции 0.05 мТл, частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ-излучения 5 мВт с использованием гониометрической приставки. Коррекция экспериментальных значений напряженности внешнего магнитного поля проводилась путем съемки эталонного образца. Использовался природный монокристалл алмаза (трубка Архангельская) массой 6.6 мг, содержащий парамагнитные центры P1 (одиночные замещения углерода азотом). Для коррекции значений магнитного поля задействована центральная линия ЭПР-спектра центра P1, $\boldsymbol{g} = 2.0024 \pm 0.0002$.

Для соотнесения между собой осей кристаллической структуры образца и его положения в ЭПР-спектрометре кристалл был предварительно ориентирован с помощью гониометра. Использованы сохранившиеся фрагменты граней (110), (100) и (011). Моделирование спектров ЭПР произведено в программном пакете EasySpin [Stoll, Schweiger, 2006].

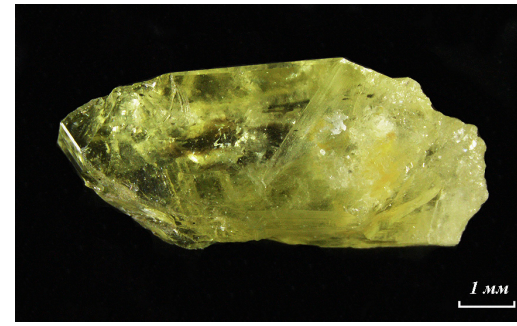

Рис. 2. Исследованный образец бразилианита из района Галилея, Минас-Жерайс, Бразилия.

Результаты исследований и их обсуждение

В ходе ЭПР-исследований в спектрах образца были выделены три октетных системы линий, далее именуемых как A, B и C (рис. 3, 4). По наличию октетной структуры, значениям ***g***-фактора и по-

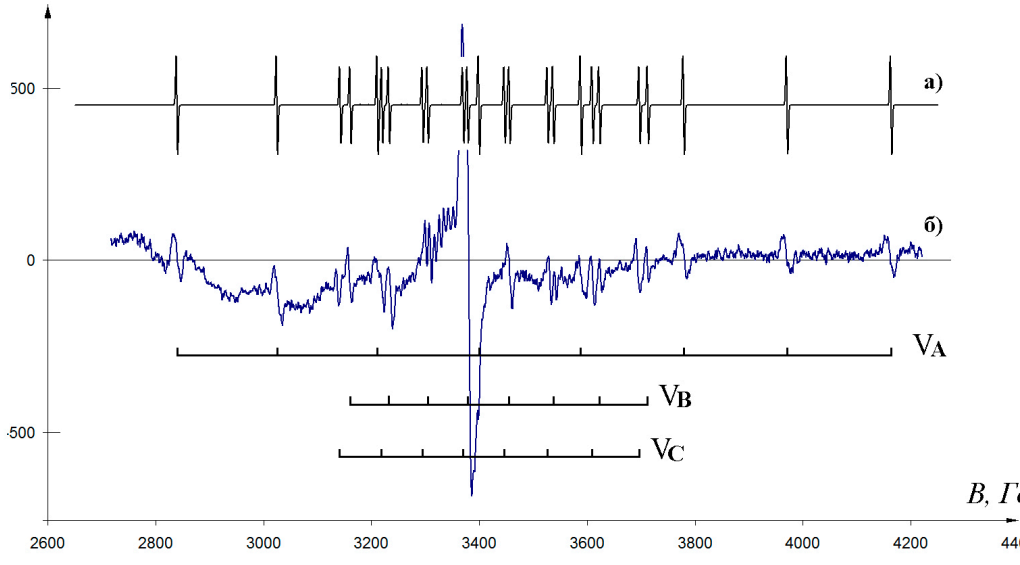

Рис. 3. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) исследуемого кристалла бразилианита в ориентировке $\boldsymbol{z}_{(A)} \parallel \boldsymbol{B}$: а) модельный, б) экспериментальный спектр. V_A, V_B и V_C – октеты линий систем A, B и C соответственно. Примечание: суперсверхтонкое расщепление отдельных линий октетов на экспериментальном спектре в этой ориентации кристалла и при данном масштабе практически неразличимо. На модельном спектре все линии получены без учета суперсверхтонкого расщепления. Интенсивный сигнал в области $\boldsymbol{g} \approx 2.0$ вызван структурными дефектами полиэдров Al^{3+} и P^{5+} [Hill, Lehmann, 1978; Requardt et al., 1982; Landrath, Lehmann, 1987; Dencheva, Kostov, 2016].

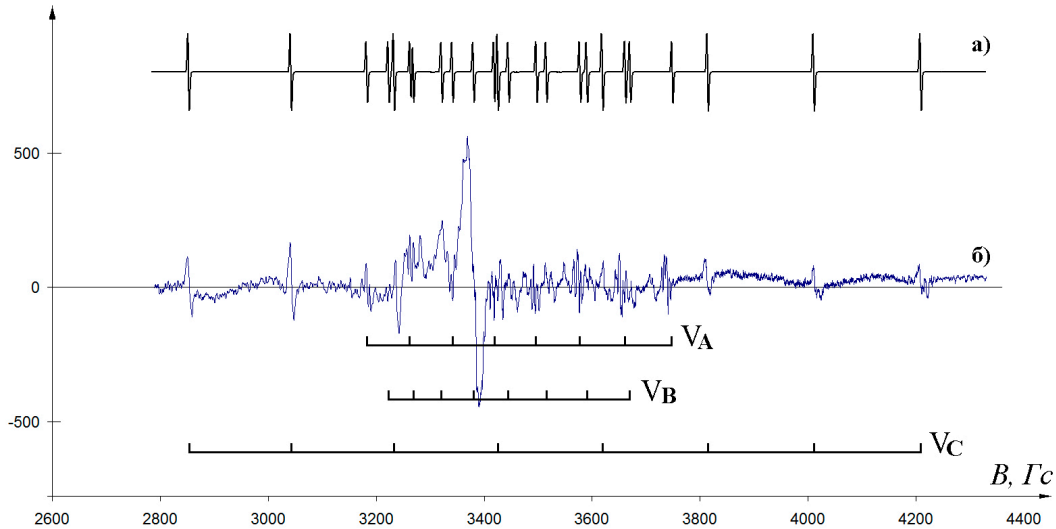

Рис. 4. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) исследуемого кристалла бразилианита в ориентировке $z_{(C)} \parallel \boldsymbol{B}$: а) модельный, б) экспериментальный спектр. V_A, V_B и V_C – октеты линий систем A, B и C соответственно. На модельном спектре все линии получены без учета суперсверхтонкого расщепления, как синглеты; при этом в системе A каждая из линий октета на экспериментальном спектре является триплетом. В системах B и C каждая из линий октета на экспериментальном спектре обладает более сложным расщеплением, однако в масштабе рисунка оно наблюдается как дублет.

стоянной сверхтонкого расщепления $\boldsymbol{A}$ эти системы линий идентифицированы нами как результат взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{51}V, в полном согласии с интерпретацией, данной в работе [Огородова и др., 2022]. Системы линий A, B и C не переходят друг в друга при вращении образца во внешнем магнитном поле, что говорит о трех независимых позициях соответствующих им парамагнитных центров в кристаллической структуре бразилианита. Наличие именно трех независимых позиций – первый довод в пользу катионного механизма вхождения ванадия в структуру в соответствии с количеством позиций алюминия в ней.

Изучение изменения положения линий спектра ЭПР и величины сверхтонкого расщепления $\boldsymbol{A}$ для октетных систем A, B и C при вращении кристалла во внешнем магнитном поле позволило выделить магнитные оси $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$ и $\boldsymbol{z}$ соответствующих парамагнитых центров. Ориентация магнитных осей для системы A не совпадает с кристаллографическими осями и магнитными осями других систем. Ориентации осей систем B и C также не совпадают с кристаллографическими осями, однако в пределах точности регистрации они соосны, но развернуты друг относительно друга на 90° по оси $\boldsymbol{y}$.

Расчет параметров парамагнитных центров, соответствующих системам линий A, B и C на спектрах ЭПР, проводился на основе спинового гамильтониана, учитывающего электронное зеемановское и сверхтонкое взаимодействия:

$$\hat{H} = \mu_B \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{S} + \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{I},$$

где μ_B – магнетон Бора, $\boldsymbol{B}$ – вектор внешнего магнитного поля, $\boldsymbol{g}$ – тензор электронного зеемановского взаимодействия, $\boldsymbol{A}$ – тензор сверхтонкого взаимодействия, $\boldsymbol{S}$ – электронный спин, $\boldsymbol{I}$ – ядерный спин.

Парамагнитные центры A, B и C, выраженные на спектре ЭПР октетами линий систем A, B и C, количественно описаны как возникшие в результате сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром $^{51}V^{4+}$. При этом не учитывалось суперсверхтонкое взаимодействие с близлежащими ионами H^+. Величины $\boldsymbol{g}$-факторов g_x, g_y и g_z определяют положение линий на ЭПР-спектре, значения A_x, A_y и A_z – величину сверхтонкого расщепления по соответствующим осям парамагнитного центра. При этом выбрана маркировка осей центра, при которой ось, соответствующая максимальному расщеплению («главная» ось), обозначается как $\boldsymbol{z}$. Исходя из полученных экспериментально положений линий, параметры соответствующих парамагнитных центров рассчитывались и уточнялись путем моделирования в программном комплексе EasySpin в среде Matlab [Stoll, Schweiger, 2006], уточненные величины $\boldsymbol{g}$-факторов и констант сверхтонкого расщепления $\boldsymbol{A}$ приведены в табл. 2.

Значения углов, фиксирующие положение

Таблица 2. Уточненные величины параметров ***g*** и ***A*** для трех типов парамагнитных центров V^{4+} в кристаллической структуре бразилианита.

Центр	g_x	g_y	g_z	A_x, MHz	A_y, MHz	A_z, MHz
A	1.952	1.957	1.927	176	184	510
B	1.953	1.962	1.914	174	188	510
C	1.947	1.962	1.911	188	188	518

магнитных осей ***x***, ***y*** и ***z*** центров A, B и C относительно кристаллографических осей, приведены в табл. 3. Следует отметить, что ввиду возможного накопления ошибки привода гониометрической приставки в продолжительной серии съемок точность указанных величин углов находится в пределах ± 2°.

Каждая из линий описываемых октетов систем A, B и C обладает суперсверхтонким расщеплением, выявляемым при увеличении масштаба развертки спектра ЭПР по полю (рис. 5, 6). Расщепление выявляется практически во всех направлениях внешнего магнитного поля относительно осей кристалла, за исключением положения $z_{(A)} \parallel B$ для системы A.

Как было отмечено ранее, для ванадия возможны по меньшей мере два принципиально разных механизма вхождения в кристаллическую структуру: анионный, связанный с замещением фосфатных тетраэдров группировками VO_4, и катионный, при котором V^{4+} замещает алюминий в октаэдрической позиции.

Анализ литературных данных, приведенных в табл. 1, в сравнении с полученными в настоящей работе значениями ***g***-фактора и постоянной сверхтонкого расщепления ***A*** (табл. 2) приводит к выводу о том, что ион $^{51}V^{4+}$ входит в кристаллическую структуру бразилианита по катионному механизму. Об этом говорят значительная величина максимального сверхтонкого расщепления A_z (более 500 MHz) и соотношения A_z/A_x, A_z/A_y. Величины ***g***-фактора также более близки к значениям, характерным для иона $^{51}V^{4+}$ в форме VO^{2+}, находящегося в катионной позиции.

В кристаллической структуре бразилианита образование ванадильной связи логично предположить именно при замещении ванадием алюминия в октаэдрических позициях Al(1–3), при котором компенсация заряда может быть осуществлена путем редукции до O^{2-} одной из групп $(OH)^-$. В тетраэдрических позициях, занимаемых фосфором, такой возможности нет. Более того, наличие нескольких групп $(OH)^-$ в координационных полиэдрах Al(1–3) приводит к тому, что протоны оставшихся $(OH)^-$-групп (после редукции одной из них) обуславливают возникновение суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР, наблюдаемой экспериментально (рис. 5, 6). Это является решающим дополнительным свидетельством в пользу катионной модели вхождения ванадия в кристаллическую структуру.

Таблица 3. Значения углов между осями кристалла и осями парамагнитных центров A, B и C

	Углы с осями кристалла, град.		
Ось центра	***a***	***b***	***c***
$x_{(A)}$	59	46	61
$y_{(A)}$	64	83	26
$z_{(A)}$	71	40	60
$x_{(B)}$	66	47	54
$y_{(B)}$	56	45	66
$z_{(B)}$	46	81	50
$x_{(C)}$	46	81	50
$y_{(C)}$	56	45	66
$z_{(C)}$	66	47	54

Учет суперсверхтонкого расщепления существенно усложняет моделирование экспериментальных спектров. Следует отметить, что для надежного количественного определения параметров суперсверхтонкого расщепления линий парамагнитных центров A, B и C разрешения имеющихся экспериментальных спектров недостаточно.

Для качественной интерпретации данных о суперсверхтонком расщеплении линий систем A, B и C следует рассмотреть изменения, происходящие с октаэдрическим окружением кристаллохимических позиций Al(1), Al(2) и Al(3) при замещении $V^{4+} \rightarrow Al^{3+}$. Как было отмечено в работе [Vassilikou-Dova, 1993], ион V^{4+} в октаэдрическом окружении обладает высокой вероятностью сформировать ванадильную связь с одним из ионов кислорода координационного полиэдра.

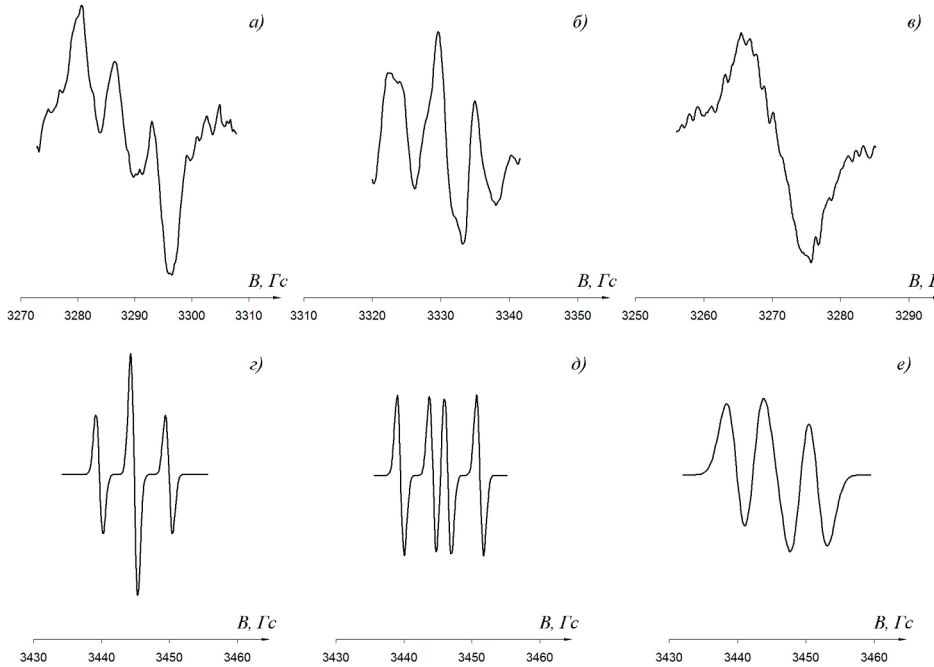

Рис. 5. Суперсверхтонкое расщепление линий ЭПР-спектров системы А: а–в) экспериментальные спектры: а) ориентировка кристалла $\boldsymbol{x}_{(A)} \parallel \boldsymbol{B}$, б) $\boldsymbol{y}_{(A)} \parallel \boldsymbol{B}$, в) $\boldsymbol{z}_{(A)} \parallel \boldsymbol{B}$; г–е) иллюстративные модельные спектры: г) модель расщепления линии при взаимодействии неспаренного электрона с двумя протонами, находящимися на одинаковых расстояниях от него; д) модель наложения двух спектров при взаимодействии неспаренного электрона с одним протоном каждый, причем расстояния между электроном и протоном в двух рассматриваемых случаях различны; е) та же модель наложения двух спектров, но с учетом уширения линий, близкого к уширению линий при съемках исследованного образца.

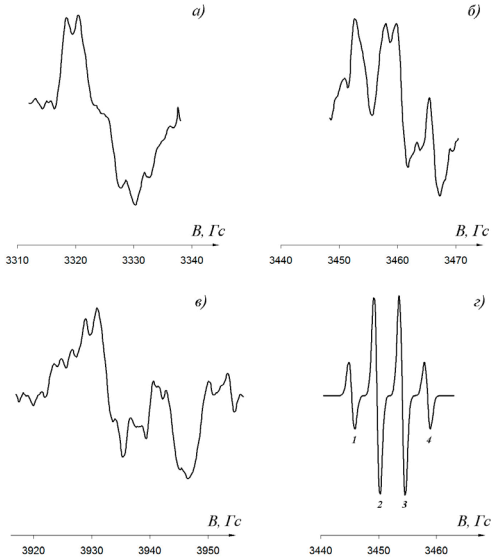

Рис. 6. Суперсверхтонкое расщепление линий ЭПР-спектров систем B и C: а–в) экспериментальные спектры: а, б) – ориентировка кристалла $\boldsymbol{x}_{(C)} \parallel \boldsymbol{B}$, в) $\boldsymbol{z}_{(B)} \parallel \boldsymbol{B}$; г) иллюстративная модель суперсверхтонкого расщепления линии при взаимодействии неспаренного электрона с тремя протонами, находящимися на равных расстояниях от него.

Более простой для моделирования такого процесса является позиция Al(2), ассоциируемая в данной работе с системой линий А. Обоснованием данного сопоставления служит следующая модель. В процессе роста кристалла бразилианита при встраивании ванадия в позицию Al(2) одна из двух $(OH)^-$-групп редуцируется до иона O^{2-}, формируя молекулярный ион VO^{2+}. Важно отметить, что, если бы в кристаллической структуре по какой-либо причине редуцировались исключительно $(O(1) – H(1))^-$-группы, то ЭПР-спектр суперсверхтонкого расщепления отдельной линии системы А возникал бы вследствие взаимодействия неспаренного электрона на $3d^1$-орбитали иона ванадия и протона, оставшегося в составе нередуцированной $(OH)^-$-группы $(O(2) – H(2))^-$. Спектр такого суперсверхтонкого расщепления имел бы вид двух равноинтенсивных пиков. К аналогичному результату привела бы выборочная редукция исключительно групп $(O(2) – H(2))^-$. Однако на экспериментальных спектрах отдельные линии системы А представлены триплетами (рис. 5а, б). Более того, обсчет положения линий в этих триплетах выявляет неравные дистанции между составляющими их пиками, изменяющиеся для разных ориентаций кристалла относительно

вектора $\boldsymbol{B}$. Для положения $\boldsymbol{x}_{(A)} \parallel \boldsymbol{B}$ средние суперсверхтонкие расщепления линий октета системы А составляют 6.83 и 6.31 Гс, а для положения $\boldsymbol{y}_{(A)} \parallel \boldsymbol{B}$ – 5.84 и 6.86 Гс соответственно. Различная величина суперсверхтонкого расщепления объясняется различным расстоянием от позиции Al(2) до ионов $H(1)^+$ (2.389Å) и $H(2)^+$ (2.415 Å или даже 2.490 Å) (табл. 4). Несимметричный триплет следует рассматривать как наложение двух дублетов – систем A_a и A_b, различающихся по тому, какая из исходных групп $(OH)^-$ редуцирована при образовании ванадил-иона VO^{2+}. Таким образом, систему линий А следует рассматривать как суперпозицию спектров двух систем, A_a и A_b (рис. 5г–е). С другой стороны, сопоставимая интенсивность составляющих суммарный триплет пиков свидетельствует о том, что локализация направления ванадильной связи происходит статистически.

При этом вырождение составных, суммарных триплетов до синглетных линий в ориентировке $\boldsymbol{z}_{(A)}$ (рис. 5в) может быть объяснено тем, что в этом положении ванадильная связь V = O и для подсистемы A_a и для A_b соосна оси $\boldsymbol{z}_{(A)}$. Такая геометрия принципиально недостижима для кристаллохимических позиций Al(1) и Al(3) с их (изначально) тремя координирующими группами $(OH)^-$, что и позволяет с высокой степенью вероятности сопоставить систему линий А замещению V → Al(2).

Следуя этой логике, сопоставляя величины суперсверхтонкого расщепления линий систем B и C, с одной стороны, и степень разброса расстояний Al – H для позиций Al(1) и Al(3), можно соотнести системы линий и кристаллохимические позиции между собой. В отличие от системы А, для систем B и C нет положений кристалла относительно внешнего магнитного поля, в которых все линии октета вырождались бы до синглета каждая. И это можно объяснить, рассматривая спектры этих систем как сумму спектров трех возможных положений ванадильной связи для каждой. Действительно, в этой геометрической конструкции отсутствуют положения, в которых все направления связи V = O были бы соосными. Даже при выборочной редукции только одной из связей (V_{Al}) – $(OH)^-$ до V = O суперсверхтонкое взаимодействие локализованного на ионе ванадия неспаренного электрона с двумя оставшимися в составе координационного полиэдра ионами водорода привело бы к расщеплению каждой линии октета в конфигурации, подобной изображенной на рис. 6г. С учетом различающихся расстояний до этих ионов водорода расщепление оказалось бы еще менее симметричным, а три возможных положения ванадильной связи в соответствующих полиэдрах в позициях Al(1) и Al(3), если рассмотреть варианты суммарных спектров таких систем, приводят к значительно большему разнообразию конфигураций, чем в случае с позицией Al(2). Важно отметить, что большее разнообразие вариантов, суммирующихся в результирующий спектр систем B и C, приводит к меньшей интенсивности линий каждой из них на спектре, что, в свою очередь, выводит эти квазидублетные структуры из числа уверенно отображаемых по соотношению сигнал/шум на снимаемых спектрах (рис. 6а–в).

Таблица 4. Расстояния* Al – H для позиций Al(1–3) кристаллической структуры бразилианита и их отклонения от средней величины

Позиции в кристаллической структуре	Al – H, Å	Отклонение от среднего значения, Å
Al(1) – H(3)	2.35	0.16
Al(1) – H(1)	2.57	0.06
Al(1) – H(4)	2.60	0.10
Среднее	2.51	
Al(2) – H(1)	2.389	0.04
Al(2) – H(2b)	2.415	0.02
Al(2) – H(2a)	2.490	0.06
Среднее	2.43	
Al(3) – H(2b)	2.39	0.05
Al(3) – H(2a)	2.41	0.03
Al(3) – H(4)	2.42	0.02
Al(3) – H(3)	2.50	0.06
Среднее	2.44	

*Рассчитаны по данным [Gatta et al., 2013].

Таким образом, следуя изложенной модели суперсверхтонкого расщепления линий спектров ЭПР ванадия в кристаллической структуре бразилианита, для полного описания парамагнитных центров следовало бы рассматривать восемь их вариантов: две геометрических конфигурации для системы А и по три – для систем B и C соответственно. Однако разрешение полученных спектров недостаточно для такого рассмотрения на количественном уровне.

Соотнести между собой структурные позиции Al(1) и Al(3), с одной стороны, и системы линий B и C на спектрах ЭПР – с другой – можно путем сопоставления расстояний V_{Al} – H(n), в приближении Al – H(n), и суперсверхтонких расщеплений пиков систем линий B и C. Очевидно, что чем меньше расстояние между парамагнитным электроном и взаимодействующим с ним протоном, тем больше будет соответствующее суперсверхтонкое расщепление на спектре ЭПР, и наоборот. Кроме того, чем меньшим по величине будет раз-

брос между V_{Al} – H(n) -расстояниями в полиэдре, тем ближе суммарная конфигурация суперсверхтонкого расщепления отдельных линий октетов будет к идеальной модели, изображенной на рис. 6г.

Суперсверхтонкое расщепление большинства линий систем B и C допускает рассмотрение их в модели, приближенной к (рис. 6г). Линии на рисунке пронумерованы для пояснения такого рассмотрения. Средние величины суперсверхтонкого расщепления линий систем B и C, рассчитанные по данным экспериментальных спектров, приведены в табл. 5.

Можно заметить, что для системы линий C средние величины расщеплений заметно больше, в то же время разброс значений меньше. Полученные данные можно соотнести с рассчитанными расстояниями V_{Al} – H(n) (в приближении Al – H(n), табл. 4). И по критерию расстояние – величина расщепления, и по критерию соотношения разбросов величин расщепления и расстояний система линий B ассоциируется со структурной позицией Al(1), а система линий C – со структурной позицией Al(3).

Выводы

По данным электронного парамагнитного резонанса установлено вхождение V^{4+} в три независимые позиции в кристаллической структуре бразилианита $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$, приводящее к возникновению трех октетных систем линий в спектре ЭПР, обозначенных как A, B и C.

Три типа возникающих парамагнитных центров A, B и C количественно описаны в приближении сверхтонкой структуры спектра взаимодействия $3d^1$-электрона с ядром $^{51}V^{4+}$. Параметры центров уточнены путем математического моделирования в программном комплексе EasySpin.

Полученные данные свидетельствуют о катионном механизме вхождения V^{4+} в кристаллическую структуру бразилианита и позволяют соотнести три типа возникающих парамагнитных центров A, B и C с тремя независимыми позициями Al в структуре, что подтверждается наличием сверхтонкого расщепления отдельных линий октетов на протонах $(OH)^-$-групп, координирующих полиэдры $V_{Al(1)}$, $V_{Al(2)}$ и $V_{Al(3)}$. Полученные значения константы сверхтонкого расщепления $\boldsymbol{A}_x$, $\boldsymbol{A}_y$ и $\boldsymbol{A}_z$ позволяют утверждать, что V^{4+} входит в кристаллическую структуру бразилианита в форме иона ванадила $(VO)^{2+}$.

На основе изучения суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР установлено, что система линий A отвечает замещению $^{51}V^{4+} \rightarrow Al(2)$ и представляет собой суперпозицию ЭПР-спектров двух парамагнитных центров с близкими параметрами, возникающих в результате редукции одной из двух $(OH)^-$-групп при образовании связи V = O. Установлено также, что системы линий B и C ЭПР-спектра отвечают замещению ванадием позиций Al(1) и Al(3) соответственно.

Таблица 5. Средние величины суперсверхтонкого расщепления отдельных линий ЭПР-спектров систем B и C

Линии №–№	Расщепление, Гс, система B	Расщепление, Гс, система C
1–2	2.4 ± 0.4	3.2 ± 0.3
2–3	7.1 ± 3.1	7.5 ± 1.3
3–4	2.9 ± 0. 5	3.1 ± 0.3

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова по госбюджетной теме «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» номер ЦИТИС 121061600049-4.

Список литературы:

Важенин В.А., Фокин А.В., Потапов А.П., Артемов М.Ю. Парамагнитные центры ванадия и железа в монокристалле $Na_5AlF_2(PO_4)_2$ // ФТТ. 2023. 65(2). 305-311.

Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вяткин С.В., Вигасина М.Ф., Калинюк (Косова) Д.А., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. Фторвавеллит: физико-химическое исследование и термодинамические характеристики // Геохимия. 2026. 71(3). 34-51.

Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Вяткин С.В., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. Энтальпия образования бразилианита (по калориметрическим данным) // Геохимия. 2022. 67(11). 1101-1108.

Čobič A., Zebec V., Scholz R., Bermanec V., Barreto S.B. Crystal morphology and xrd peculiarities of brazilianite from different localities // Nat. Croatica. 2011. 20(1). 1-18.

Dencheva S., Kostov R. New data on brazilianite from Minas Gerais, Brazil. Bulgarian Geological Society, National Conference with international participation GEOSCIENCES 2016. 2016. 19-20.

Frost R.L., Xi Y. Molecular structure of the phosphate mineral brazilianite $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$ – A semi precious jewel // J. Mol. Struct. 2012. 1010. 179-183.

Gatta G.D., Vignola P., Meven M., Rinaldi R. Neutron diffraction in gemology: Single-crystal diffraction study

of brazilianite, $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$ // Am. Mineral. 2013. 98(8/9). 1624-1630.

Gatehouse B.M., Miskin B.K. The crystal structure of brazilianite, $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$ // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. 1974. 30(5). 1311-1317.

Gracheva I.N., Rodionov A.A., Silkin N.I., Yusupov R.V., Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Tarasov V.F. EPR study of the vanadium ions in Mg_2SiO_4 crystal // Applied Magnetic Resonance. 2013. 44. 561–570.

Hill F., Lehmann G. Atomic hydrogen in the mineral brazilianite $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$ // Z. Naturforsch. 1978. 33a. 1484-1486.

Kostov R. I., Dencheva S. New data on the crystal morphology of brazilianite (Galiléia, Minas Gerais, Brazil) // Bulgar. Chem. Comm. 2017. 49(A). 53–58.

Landrath K.D., Lehmann G. The strucrures of two hole centers in the mineral brazilianite$NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$ // Z. Naturforsch. 1987. 37a. 280-286.

Nazarova G.S., Lutoev V.P., Denisova T.A. Spectroscopic investigation of structure transformation in wavellite // Applied Magnetic Resonance. 1991. 2. 533-546.

Ramakrishnan, G., Swamy, M.B.V.L.N., Rao, P.S., Subramanian S. EPR of vanadyl ion in a natural mineral, apophyllite // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 1991. 103. 613–619.

Requardt A., Hill F., Lehmann G. A firmly localized hole center in the mineral brazilianite$NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4$ // Z. Naturforsch. 1982. 42a. 572-576.

Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // Journal of Magnetic Resonance. 2006. 178. 42–55.

Vassilikou-Dova A.B. EPR-determined site distributions of low concentrations of transition-metal ions in minerals: Review and predictions // Am. Min. 1993. 78. 49-55.

Vassilikou-Dova A.B., Landrath K.D., Lehmann G. EPR of VO^{2+} in the mineral wavellite $A1_3(0H)_3(P0_4)_2{\cdot}5H_20$ // Z. Naturforsch. 1988. 43a. 309-313.

Vassilikou-Dova A.B., Lehmann G. EPR of V^{4+} and Fe^{3+} in titanites // Phys Chem Minerals. 1988. 15. 559–563.