НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.755 + 548.736.5 (835.14)

© Н. В. ЗУБКОВА,* д. чл. И. В. ПЕКОВ,* д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,**
А. В. КАСАТКИН,*** Д. А. КСЕНОФОНТОВ,* В. О. ЯПАСКУРТ,*
С. Н. БРИТВИН,**** д. чл. Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ*

ПЕРЕОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕМАНСКИИТА: НОВЫЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И УТОЧНЕННАЯ ФОРМУЛА $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$

* *Московский государственный университет, геологический факультет, 119991, Москва, Воробьевы горы; e-mail: n.v.zubkova@gmail.com*
** *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка*
*** *Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т, 18-2*
**** *Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*

Впервые решена кристаллическая структура леманскиита ($R = 0.019$), что позволило переопределить этот минерал: уточнена его химическая формула, достоверно установлены симметрия и параметры элементарной ячейки. Корректно проиндицирована порошковая рентгенограмма леманскиита, получен ИК-спектр его образца без примесей других фаз. Показано, что этот минерал не является диморфом лавендулана $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$, а отличается от него пониженным содержанием воды. Изученный образец происходит из зоны окисления месторождения Персеверансия (Гуанако, Антофагаста, Чили). Его эмпирическая формула имеет вид $Na_{0.98}(Ca_{0.98}Sr_{0.03})_{\Sigma 1.01}Cu_{5.07}As_{3.97}O_{15.97}Cl_{1.03} \cdot 3H_2O$, идеализированная формула может быть записана как $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$. Минерал моноклинный, $P2_1/m$, $a = 9.250(2)$, $b = 10.0058(10)$, $c = 10.0412(17)$ Å, $\beta = 97.37(3)°$, $V = 921.7(3)$ Å^3, $Z = 2$. Леманскиит — представитель нового структурного типа в группе лавендулана. В основе его структуры лежат гетерополиэдрические слои, образованные кластерами из четырех связанных по ребрам искаженных Cu-центрированных тетрагональных пирамид, к которым присоединены восемь AsO_4-тетраэдров, связанных также с Cu-центрированным полиэдром, не участвующим в кластерах и представляющим собой плоский квадрат. Na-центрированные тригональные призмы и Ca-семивершинники, присоединенные к гетерополидрическим слоям с двух сторон, сочленяются между собой в межслоевом пространстве через общие ребра.

Ключевые слова: леманскиит, лавендулан, группа лавендулана, арсенат, кристаллическая структура, зона окисления, рудник Персеверансия, Чили.

N. V. ZUBKOVA,* *I. V. PEKOV*,* *N. V. CHUKANOV*,** *A. V. KASATKIN*,***
D. A. KSENOFONTOV,* *V. O. YAPASKURT*,* *S. N. BRITVIN*,****
D. Yu. PUSHCHAROVSKY.*

REDEFINITION OF LEMANSKIITE: NEW MINERALOGICAL DATA, CRYSTAL STRUCTURE AND REVISED FORMULA $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$

* *Moscow State University, Moscow, Russia*
** *Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia*
*** *Fersman Mineralogical Museum, RAS, Moscow, Russia*
**** *Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

Refinement of the crystal structure of lemanskiite (R = 0.019), studied for the first time, has allowed redefining this mineral: to carry out refinement of its formula; redefine crystal system, space group and parameters of its unit-cell. X-ray powder diffraction pattern of lemanskiite has been correctly identified, the IR spectrum was obtained for its pure sample — free from pollutions by other phases. It is shown that lemanskiite is not a dimorph of lavendulan $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$ but contains less H_2O in comparison with the latter. Studied sample of lemanskiite has been picked up from the oxidation zone of Perseverancia deposit (Guanaco, Antofagasta, Chile). Its empirical formula is $Na_{0.98}(Ca_{0.98}Sr_{0.03})_{\Sigma 1.01}Cu_{5.07}As_{3.97}O_{15.97}Cl_{1.03} \cdot 3H_2O$. The idealized formula of lemanskiite may be written as $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$. The mineral is monoclinic, $P2_1/m$, a = 9.250(2), b = 10.0058(10), c = 10.0412(17) Å, β = 97.37(3)°, V = 921.7(3) Å^3, Z = 2. Lemanskiite represents a new structure type in the lavendulan group. Crystal structure of lemanskiite is based on the heteropolyhedral layers built by clusters of four distorted Cu-centered tetragonal pyramids, linked by edges, and eight AsO_4 tetrahedra connected also with the Cu-centered squares not involved in the clusters. Na-centered trigonal prisms and Ca-centered seven-fold polyhedra, connected with heteropolyhedral layers from both sides of each layer, are linked in the interlayer space by shared edges.

Key words: lemanskiite, lavendulan, lavendulan group, arsenate, crystal structure, oxidation zone, Perseverancia mine, Chile.

ВВЕДЕНИЕ

Леманскиит — водный хлорарсенат меди, кальция и натрия — был описан как новый минеральный вид П. Ондрушем с соавторами в 2006 году (Ondruš et al., 2006). Он был встречен в зоне окисления месторождения золота Абундансия в рудном районе Гуанако в провинции Антофагаста (Abundancia mine, Guanaco, Santa Catalina, Antofagasta), Чили. Для этого минерала методами электронно-зондового и CHN-анализа был определен количественный химический состав и выведена идеализированная формула $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$, идентичная формуле лавендулана. Дифракционного изучения монокристаллов леманскиита не удалось выполнить ввиду их несовершенства, но различия в порошковых рентгенограммах и физических свойствах лавендулана и арсената из Абундансии (табл. 1) оказались столь существенными, что позволили выделить последний в качестве самостоятельного минерального вида, диморфного с первым (Ondruš et al., 2006). В то же время определенное сходство порошкограмм леманскиита и членов группы лавендулана позволило авторам цитированной работы говорить об их родстве и предложить для своего нового минерала, по аналогии с оригинальными данными для зденекита $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$ — свинцового аналога лавендулана (Chiappero, Sarp, 1995), тетрагональную симметрию (пр. гр. $P4_122$ или $P4_322$) и элементарную ячейку с параметрами a = 9.9758(4), c = = 36.714(1) Å, V = 3653.6(2) Å^3, Z = 2. Проведя ревизию значительного числа этикетированных как «лавендулан» музейных образцов из различных месторождений, П. Ондруш с соавторами обнаружил, что некоторые из них также

Таблица 1

Сравнительная характеристика леманскиита и лавендулана

Comparative data of lemanskiite and lavendulan

Минерал	Леманскиит		Лавендулан
Формула	$NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$		$NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$
Сингония	Моноклинная		Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/m$		$P2_1/n$
a, Å	9.284	9.260**	10.011
b, Å	10.018	10.029**	19.478
c, Å	10.058	10.031**	10.056
β, °	97.25	97.30**	90.37
V, Å	928	924**	1961
Z	2	2	4
Наиболее сильные рефлексы порошковой рентгенограммы: d, Å — I	9.21—100		9.72—100
	4.990—14		5.003—7
	4.607—17		4.865—16
	4.393—12		4.449—7
	3.135—14		3.156—6
	2.928—14		3.110—9
	2.699—14		2.968—9
	2.606—14		2.752—7
	2.491—12		
Плотность изм., г/см^3	3.78*		3.54
Источник	Настоящая работа (кроме значения плотности)		Anthony et al., 2000; Giester et al., 2007; ICDD 49-1856

Примечание. * Данные из работы (Ondruš et al., 2006); ** рассчитано для голотипа леманскиита по величинам межплоскостных расстояний рефлексов его порошкограммы, приведенным в работе (Ondruš et al., 2006), и значениям индексов *hkl*, полученным на основе наших структурных данных.

соответствуют по порошковым рентгенографическим данным леманскииту (Ondruš et al., 2006).

Несмотря на то что леманскиит не является экстремально редким минералом и образует иногда крупные (до нескольких миллиметров) индивиды, а их скопления достигают нескольких сантиметров в поперечнике, кристаллическая структура этого арсената до сих пор не была расшифрована, а представления о его симметрии и метрике элементарной ячейки базировались только на результатах анализа порошковых рентгенограмм. Таким образом, именно порошковые рентгенографические данные оставались главным критерием отнесения минерала с составом металл-хлорарсенатной части $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl$ к лавендулану или же леманскииту.

Вместе с тем некоторые моменты в работе (Ondruš et al., 2006) вызывают серьезные вопросы. В первую очередь это касается формулы леманскиита и его химической идентичности лавендулану. Для последнего в 2007 году были опубликованы результаты изучения кристаллической структуры, подтвердившие ее отчетливо слоистый характер. Для лавендулана были однозначно подтверждена формула $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$ и установлена псевдотетрагональная моноклинная ячейка с объемом 1961 Å^3 (табл. 1) (Giester et al., 2007). Отметим, что она практически идентична по метрике и объему (1964 Å^3) ячейке зденекита, оказавшегося не тетрагональным, а тоже псевдотетрагональным моноклинным (Зубкова и др., 2003). Удвоение величины

объема ячейки лавендулана [с целью приведения в соответствие с упомянутой выше первоначальной тетрагональной моделью для зденекита (Chiappero, Sarp, 1995)] дает 3922 Å^3, что весьма существенно отличается от величины 3654 Å^3, опубликованной для леманскиита (Ondruš et al., 2006). Сильно различаются лавендулан и леманскиит также по величине главного базального межплоскостного расстояния (d = 9.7—9.9 Å у первого и 9.18 Å у второго) и по измеренной плотности (соответственно 3.54 и 3.78 г/см^3) (Anthony et al., 2000; Ondruš et al., 2006; JCPDS-ICDD ##31-1280, 49-1857 и 51-1491). Допустить, что обладающие явно родственными слоистыми структурами диморфы $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$ могут настолько сильно разниться по этим характеристикам, трудно. В качестве наиболее вероятной причины таких отличий можно было бы предположить разную степень гидратации этих арсенатов, учитывая нахождение молекул воды в лавендуланоподобных структурах в межслоевом пространстве (Зубкова и др., 2003; Pushcharovsky et al., 2004; Giester et al., 2007): лавендулан в этом случае должен быть более высоководным по отношению к леманскииту, и соответственно они не диморфны.

Настоящая работа подтвердила это предположение. Нами был обнаружен водный минерал с составом металл-хлорарсенатной части $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl$ (по электронно-зондовым данным), порошковая рентгенограмма которого оказалась очень близкой к порошкограмме оригинального леманскиита (табл. 2), что и дало основание отнести наш образец именно к этому минеральному виду. Из этого материала удалось извлечь пригодный для рентгеноструктурного анализа монокристалл, а полученная на нем модель структуры затем была уточнена методом Ритвельда по порошковым рентгеновским данным. Настоящая статья посвящена переопределению леманскиита в части химической формулы и кристаллографических параметров, характеристике структуры и сравнительной кристаллохимии этого минерала.

Краткие сведения об изученном образце. Изученный в настоящей работе образец леманскиита происходит из зоны окисления месторождения Перседерансия (Perseverancia mine), расположенного в том же рудном районе Гуанако, что и Абундансия. Этот минерал образует здесь в трещинах жильного кварца ярко-голубые пластинчатые со стеклянным блеском и совершенной спайностью по (100) кристаллы длиной до 2 мм, местами собранные в радиальные розетки или хаотические агрегаты размером до 5 мм в поперечнике. Кристаллы досковидные, уплощены по [100] ({100} является у них главной габитусной гранью), чаще всего расщеплены и обычно образуют параллельные агрегаты, срастаясь между собой по граням {100} (рис. 1).

Химический состав. Химический состав (катионы и хлор) леманскиита из рудника Перседерансия определен с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350 (окно ATW-2). Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.7 нА, диаметр зонда 5 мкм. Эталоны: NaCl (Na, Cl), микроклин (K), $CaMoO_4$ (Ca), SrF_2 (Sr), $CuFeS_2$ (Cu) и FeAsS (As). Содержание воды прямым методом не определялось по причине дефицита вещества, а рассчитано из структурных данных: 3 молекулы H_2O на формулу (см. ниже).

Химический состав леманскиита из рудника Перседерансия (мас. %): Na_2O 2.92, K_2O 0.02, CaO 5.32, SrO 0.26, CuO 38.99, As_2O_5 44.03, Cl 3.54, $H_2O_{выч}$ 5.22, $-O=Cl_2$ –0.80, сумма 99.50. Содержания остальных элементов с атомными номерами > 6 оказались ниже пределов их обнаруже-

Таблица 2

Порошковые рентгенографические данные для леманскиита

Powder X-ray diffraction data of lemanskiite

Рудник Персеверансия, Антофагаста, Чили: наши данные				Голотип: Ondruš et al., 2006		Наши данные
$I_{изм}$	$d_{изм}$	$I_{выч}$*	$d_{выч}$**	$I_{изм}$	$d_{изм}$	*hkl*
2	10.00	0.5	9.958	2	9.946	001
				9	*9.600***	
100	9.21	100	9.174	100	9.177	100
11	7.06	8	7.058	2	7.037	011
8	6.77	6	6.762	2	6.746	110
1	6.38	0.5	6.353			101
3	5.848	5	5.857	<1	5.908	$\bar{1}11$
				1	*5.584*	
1	5.374	1	5.363			111
14	4.990	5, 5	5.003, 4.979	2	4.976	020, 002
17	4.607	7, 11	4.632, 4.587	3, 32	4.639, 4.374	$\bar{1}02$, 200
12	4.393	11, 3	4.392, 4.385	3, 2	4.205	120, $\bar{2}01$
		0.5	4.204	2	4.167, 4.119	$\bar{1}12$
10	4.173	10, 3	4.170, 4.158	10, <1	4.004	210, 102
2	3.989	4	3.977	2	3.774	201
1	3.844	0.5	3.840	<1	3.529	112
3	3.531	2	3.529	<1	3.373	022
2	3.387	2	3.381	<1	3.317	220
2	3.322	1	3.319	<1		003
3	3.256	3	3.258			$\bar{1}03$
8	3.194	13, 4	3.198, 3.177	<1, <1	3.202, 3.173	122, $\bar{2}02$
14	3.135	14, 0.5	3.135, 3.098	3, 1	3.135, 3.120	130, $\bar{1}13$
6	3.066	3	3.058	15	3.059	300
8	3.004	9	3.001	2	3.007	103
				<1	*2.977*	
		0.5	2.953	<1	2.954	131
14	2.928	27, 1	2.929, 2.924	5	2.924	$\bar{2}22$, 310
5	2.872	7	2.870	3	2.892	$\bar{2}03$

Таблица 2 (*продолжение*)

Рудник Персеверансия, Антофагаста, Чили: наши данные				Голотип: Ondruš et al., 2006		Наши данные
$I_{изм}$	$d_{изм}$	$I_{выч}$*	$d_{выч}$**	$I_{изм}$	$d_{изм}$	*hkl*
		0.5	2.835	<1	2.835	301
9	2.765	2, 6, 3, 0.5	2.771, 2.769, 2.766, 2.758	<1, <1	2.771, 2.752	032, $\bar{3}$02, 023, $\bar{2}$13
8	2.727	3	2.730	<1	2.716	$\bar{1}$23
14	2.699	8, 9, 15	2.707, 2.698, 2.682	<1, <1	2.698, 2.692	$\bar{1}$32, 230, 222
14	2.606	12, 7	2.609, 2.602	1, 6	2.620, 2.606	320, 132
3	2.576	6	2.573			123
12	2.491	5, 4, 6, 3	2.501, 2.490, 2.489, 2.485	2	2.4915	040, 004, $\bar{2}$23, $\bar{1}$04
5	2.461	4, 3, 3	2.468, 2.459, 2.450	1	2.4654	302, 321, $\bar{2}$32
3	2.416	2, 2	2.423, 2.413	<1	2.4084	$\bar{3}$22, 140
2	2.400	3	2.396			312
1	2.360	0.5	2.364			$\bar{1}$41
2	2.303	2	2.300			232
1	2.267	2, 2	2.300, 2.264			232, 223
1	2.239	1	2.231	<1	2.2355	133
2	2.171	1	2.170	<1	2.1811	$\bar{3}$23
2	2.140	3, 1	2.142, 2.130	<1, <1	2.1626, 2.1361	$\bar{4}$12, $\bar{3}$32
2	2.108	1, 1, 1, 1	2.117, 2.111, 2.102			241, 124, $\bar{2}$24
1	2.087	1	2.090	<1	2.0834	$\bar{4}$21
1	2.058	1	2.057			$\bar{2}$42
1	2.036	1	2.036			214
1	2.024	1	2.022			$\bar{3}$14
2	1.994	1	1.994			421
4	1.959	1, 1, 3	1.962, 1.961, 1.955			051, $\bar{1}$15, 150
3	1.950	0.5, 1, 0.5	1.953, 1.950, 1.950			015, 412, 323
3	1.924	1, 0.5, 0.5, 0.5, 1	1.930, 1.929, 1.921, 1.920, 1.919			$\bar{3}$41, $\bar{1}$51, 143, 224, $\bar{2}$05
2	1.911	0.5, 0.5, 0.5	1.909, 1.909, 1.909			134, 151, $\bar{3}$24
1	1.894	1	1.890			430

1	1.854	1	1.856			$\bar{3}42$
1	1.834	0.5, 0.5	1.837, 1.832			$\bar{1}52$, $\bar{4}32$
1	1.806	1, 2, 2	1.805, 1.803, 1.798	4, 1	1.8049, 1.8009	510, 152, $\bar{5}02$
6	1.765	2, 6, 7, 1	1.773, 1.764, 1.763, 1.757	1	1.7643	125, 044, $\bar{1}44$, 342
1	1.724	3, 0.5	1.723, 1.714	3, 2	1.7219, 1.7216	520, 053
3	1.696	0.5, 0.5, 0.5, 2	1.699, 1.693, 1.693, 1.692			$\bar{4}24$, $\bar{4}41$, 252, $\bar{5}22$
3	1.672	3, 1, 2	1.674, 1.671, 1.668	<1	1.6694	350, $\bar{1}06$, 060
1	1.656	1	1.654	<1	1.6506	502
1	1.608	3	1.609			$\bar{4}05$
3	1.584	0.5, 0.5, 3	1.588, 1.581, 1.579			$\bar{4}34$, 062, 305
3	1.572	1, 3	1.572, 1.570	<1	1.5758	253, 522
2	1.551	2, 1, 2, 1	1.554, 1.545, 1.548, 1.547			352, $\bar{2}26$, 162, 235
1	1.532	1, 0.5	1.532, 1.529	<1, <1	1.5294, 1.5280	$\bar{4}25$, 600
2	1.510	1, 4, 2	1.514, 1.508, 1.506			$\bar{2}62$, 450, 325
1	1.479	3	1.478			$\bar{4}52$
1	1.465	0.5, 0.5	1.462, 1.462			620, $\bar{6}03$
1	1.451	2	1.452			$\bar{6}22$
2	1.447	1, 2	1.448, 1.445	<1	1.4479	$\bar{3}45$, $\bar{5}05$
1	1.437	0.5, 0.5	1.437, 1.432			$\bar{3}54$, 245
3	1.414	1, 4, 2, 2	1.416, 1.415, 1.412, 1.410			405, $\bar{1}55$, -05, 452
1	1.390	1, 1	1.390, 1.388	<1	1.3889	630, $\bar{5}25$

Примечание. * Для вычисленной порошкограммы приведены отражения с интенсивностями ≥0.5; ** рассчитано из монокристальных данных; *** близко по положению к главной линии лавендулана. Три рефлекса рентгенограммы оригинального леманскиита, приведенной в статье (Ondruš et al., 2006), которые не индицируются в найденной нами элементарной ячейке, выделены курсивом.

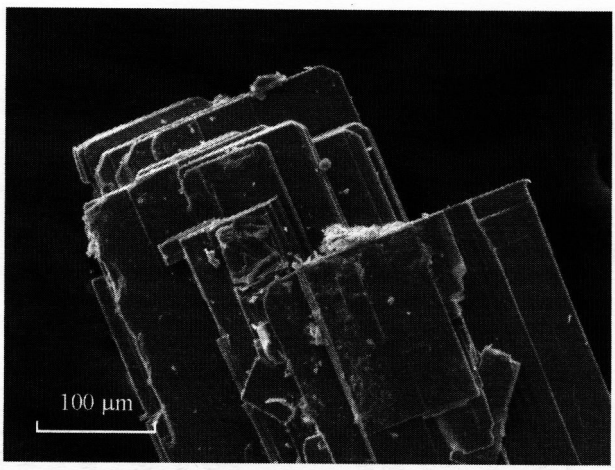

Рис. 1. Параллельный сросток кристаллов леманскиита из рудника Персеверансия, Гуанако, Антофагаста, Чили.

СЭМ-фото, изображение во вторичных электронах.

Fig. 1. Parallel intergrowth of lemanskiite crystals from the Perseverancia mine, Guanaco, Antofagasta, Chile. SEM (SE) image.

ния электронно-зондовым методом. Эмпирическая формула, рассчитанная на сумму O + Cl = 20, такова: $Na_{0.98}(Ca_{0.98}Sr_{0.03})_{\Sigma 1.01}Cu_{5.07}As_{3.97}O_{15.97}Cl_{1.03} \cdot 3H_2O$. Как можно видеть, она очень близка к идеализированной формуле $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$, полученной на основе структурных данных. Изученные кристаллы леманскиита химически достаточно однородны.

Инфракрасная спектроскопия. Инфракрасные (ИК) спектры образцов леманскиита и лавендулана, запрессованных в таблетки с KBr (рис. 2), сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360—3800 см$^{-1}$, при разрешающей способности 4 см$^{-1}$ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr. Волновые числа полос в ИК-спектре леманскиита из Персеверансии (кривая *a* на рис. 2; см$^{-1}$; s — сильная полоса, w — слабая полоса, sh — плечо) и их отнесения следующие: 3551, 3441, 3419, 3303, 3223 (O—H-валентные колебания молекул H_2O), 1734w, 1621, 1580w (деформационные колебания молекул H_2O), 928, 875sh, 838s, 813s, 791s (валентные колебания анионов AsO_4^{3-}), 539s, 483s, 439 (деформационные колебания анионов AsO_4^{3-} и, возможно, Cu—O-валентные колебания). Слабые полосы при 1225, 1102 и 629 см$^{-1}$ относятся к небольшой примеси сульфатных анионов.

ИК-спектр лавендулана (кривая *c* на рис. 2) близок к спектру леманскиита в области колебаний анионов AsO_4^{3-}, но сильно отличается от последнего в области колебаний молекул воды (1500—3600 см$^{-1}$). В частности, лавендулан характеризуется более сильным поглощением в области O—H-валентных колебаний. Положения полос поглощения у леманскиита и лавендулана в этой области сильно различаются. Кроме того, в спектре лавендулана присутствует дополнительная полоса 400 см$^{-1}$, которая может соответствовать валентным колебаниям фрагмента Ca—O—Na, принадлежащего паре вершинно-связанных Ca- и Na-центрированных полиэдов (см. ниже). Относительно слабая полоса 1023 см$^{-1}$, наблюдающаяся в спектре лавендулана из Лавриона,

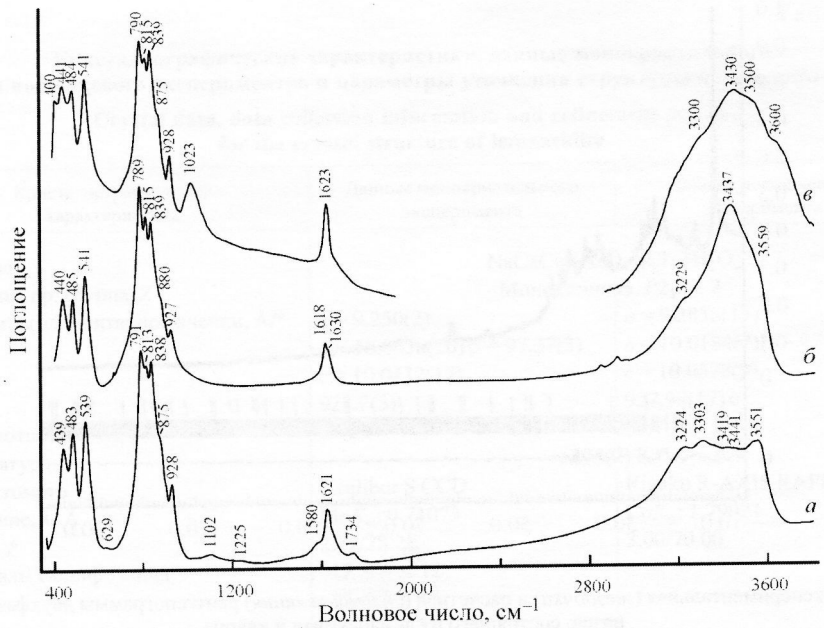

Рис. 2. Инфракрасные спектры леманскиита из Персеверансии (образец, изученный в настоящей работе — кривая *а*), материала первого описания леманскиита из Абундансии (по данным работы Ondruš et al., 2006 — кривая *б*) и лавендулана из рудника Серпьери, Лаврион, Греция (Chukanov, 2014 — кривая *в*).

Fig. 2. The IR spectra of lemanskiite from the Perseverancia mine, Guanaco, Chile, studied in this work (curve *a*), a sample from the Abundancia mine, Guanaco, described by Ondrus et al. (2006) (*б*), and lavendulan from the Serpieri mine, Lavrion, Greece (Chukanov, 2014) (*в*).

относится к анионам PO_4^{3-}, изоморфно замещающим арсенатные анионы в структуре этого минерала.

Рентгенодифракционные данные. Монокристальное рентгеновское исследование леманскиита выполнено при комнатной температуре на монокристальном дифрактометре XCaliburS CCD на MoK_α-излучении (λ = 0.71073 Å) для кристалла с размерами 0.04 × 0.08 × 0.14 мм для полной сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета программ CrysAlisPro v. 1.171.37.35 (Agilent Technologies, 2014). Параметры моноклинной элементарной ячейки изученного монокристалла: a = 9.250(2), b = 10.0058(10), c = 10.0412(17) Å, β = 97.37(3)°, V = 921.7(3) Å^3. Кристаллическая структура определена прямыми методами и уточнена в рамках пространственной группы $P2_1/m$ с использованием комплекса программ SHELX-97 (Sheldrick, 2008). К сожалению, недостаточно хорошее качество кристалла (некоторая блочность с незначительной разориентировкой блоков) не позволило добиться низкого фактора расходимости: заключительная величина R составила 11.50 % для 635 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. В то же время удовлетворительные значения параметров тепловых смещений атомов и межатомных расстояний, а также результаты расчета баланса валентных усилий свидетельствуют о корректности структурной модели.

Для верификации структуры леманскиита (а также проверки на предмет возможного присутствия в образце других политипов минерала, учиты-

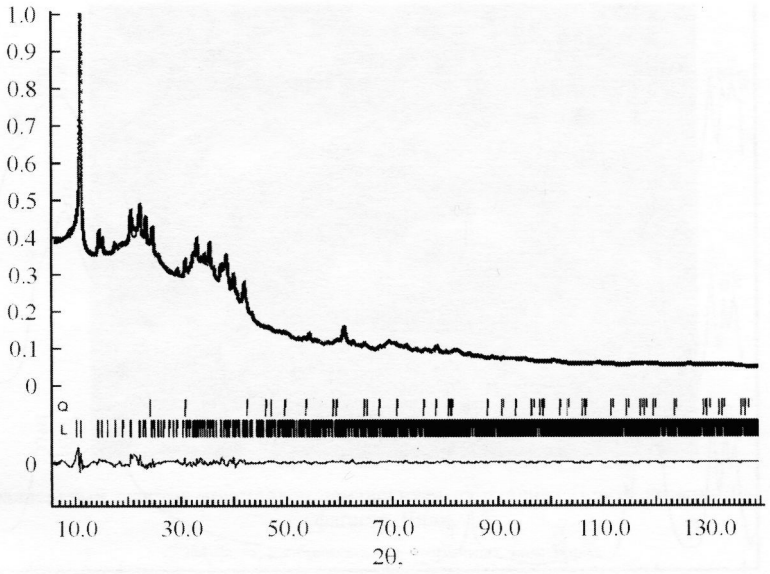

Рис. 3. Экспериментальная (*звездочки*) и расчетная (*сплошная линия*) рентгенограммы двухфазного образца, состоящего из леманскиита и кварца.

Вертикальные штрихи показывают местоположение рефлексов расчетной порошкограммы [верхняя часть для кварца (Q), нижняя для леманскиита (L)], а кривая в нижней части рисунка — разностная кривая интенсивностей экспериментальной и расчетной рентгенограмм.

Fig. 3. Measured (*dotted line*) and calculated (*continuous line*) powder X-ray diagrams of multiphase pattern containing lemanskiite and quartz. Vertical strokes show positions of reflections of the calculayed diagrams [the upper line for quartz (Q), the lower for lemanskiite (L)], curve in lower part of the figure is a difference between the intensities of measured and calculated diagrams.

вая его слоистое строение) было выполнено ее уточнение на порошковом образце с использованием метода Ритвельда. Рентгенодифракционные данные получены на дифрактометре Rigaku R-AXIS RAPID II на CoK_α-излучении (λ = 1.79021 Å) в геометрии Дебая—Шеррера (d = 127.4 мм). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора и получение полного профиля рентгенограммы производились с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017). В качестве исходной была взята модель структуры, полученная нами по монокристальным данным, а уточнение проводилось в программе JANA2006 (Petříček et al., 2006). Параметры смещений атомов были зафиксированы. Для описания формы пиков использовалась функция псевдо-Фойт. При расчете вводились данные для примесного кварца, что позволило учесть несколько дифракционных пиков слабой интенсивности. Соотношение этих двух минералов в порошковом образце таково: 97.9 % леманскиита и 2.1 % кварца. Уточнение привело к следующим заключительным значениям факторов расходимости: R_{wp} 1.90 %, R_p 1.45 %, R_{obs} 1.88 %. На рис. 3 представлены экспериментальная и рассчитанная рентгенограммы порошкового образца, содержащего леманскиит и кварц.

В табл. 2 даны рефлексы порошковых рентгенограмм леманскиита (с интенсивностью $\geq$1 % для экспериментальной и $\geq$0.5 % для расчетной), проиндицированные в соответствии со структурными данными; рефлексы кварца не включены.

Таблица 3

Кристаллографические характеристики, данные монокристального и порошкового экспериментов и параметры уточнения структуры леманскиита

Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of lemanskiite

Кристаллографическая характеристика	Данные монокристального эксперимента	Данные порошкового эксперимента
Формула	$NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$	
Сингония, пр. группа, Z	Моноклинная, $P2_1/m$, 2	
Параметры элементарной ячейки, Å/°	$a = 9.250(2)$ $b = 10.0058(10)$ $\beta = 97.37(3)$ $c = 10.0412(17)$	$a = 9.2838(13)$ $b = 10.0184(7)$ $\beta = 97.248(8)$ $c = 10.0578(9)$
V, Å^3	921.7(3)	927.99(17)
Расч. плотность,* г/см^3	3.70	3.67
Температура	293(2) K	
Дифрактометр	Xcalibur S CCD	Rigaku R-AXIS RAPID II
Излучение; λ, Å	MoK_α; 0.71073	CoK_α; 1.79021
$\theta_{мин}/_{макс}$,°	2.82/28.28	3.00/70.00
Интервалы сканирования	$-12 \le h \le 12$ $-13 \le k \le 13$ $-12 \le l \le 12$	
Число рефлексов измеренных/независимых	6057/1941	
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	635	
Факторы расходимости	$R1$ 0.1150 w$R2$ 0.2139 [$I > 2\sigma(I)$]	R_{wp} 0.0190 R_p 0.0145 R_{obs} 0.0188
$\Delta\rho_{макс}/_{мин}$, e/Å^3	1.99/–2.07	0.57/–0.54

Примечание. * Для идеализированной формулы.

Кристаллографические характеристики, данные монокристального и порошкового экспериментов и параметры уточнения структуры леманскиита приведены в табл. 3, координаты и тепловые параметры смещения атомов — в табл. 4, межатомные расстояния — в табл. 5, расчет баланса валентных усилий — в табл. 6.

Кристаллическая структура и сравнительная кристаллохимия. Леманскиит является представителем нового структурного типа, но при этом имеет существенное кристаллохимическое родство с другими представителями группы лавендулана (Giester et al., 2007) и структурно близкими к ним минералами и синтетическими соединениями. Кристаллическая структура леманскиита показана на рис. 4. В ее основе лежат гетерополиэдрические слои, параллельные (100) и состоящие из Cu^{2+}-центрированных полиэдров и тетраэдров AsO_4. В слоях выделяются кластеры из четырех связанных по ребрам Cu-пятивершинников — искаженных тетрагональных пирамид [Cu(1—3)], имеющих общую вершину, в которой расположен атом Cl. Расстояния Cu—Cl, разумеется, больше, чем расстояния Cu—O: соответственно 2.64—2.73 и 1.90—2.01 Å (табл. 2). К каждой четверке Cu-пятивершинников присоединены по кислородным вершинам восемь AsO_4-тетраэдров: по четыре сверху и снизу, причем каждый тетраэдр имеет две общие вершины с дву-

Таблица 4

Координаты атомов, эквивалентные параметры тепловых смещений катионов и Cl и изотропные параметры тепловых смещений атомов кислорода (U_{eq}/U_{iso}, Å^2 по данным монокристального эксперимента) и кратность (Q) позиций в структуре леманскиита

Coordinates of atoms, equivalent displacement parameters for cations and Cl and isotropic displacement parameters for O atoms (U_{eq}/U_{iso}, in Å^2 after single-crystal data) and site multiplicities (Q) in the structure of lemanskiite

Позиция	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}	Q
Na	0.713(2)	0.25	0.7071(18)	0.036(5)	2
	0.713(2)	0.25	0.7169(11)		
Ca	0.3224(10)	0.25	0.7798(9)	0.021(2)	2
	0.3243(9)	0.25	0.7812(7)		
As(1)	0.1883(3)	0.0444(2)	0.4806(3)	0.0184(8)	4
	0.1836(7)	0.0432(5)	0.4793(5)		
As(2)	0.8075(3)	0.9559(2)	0.9330(3)	0.0158(8)	4
	0.8219(6)	0.9489(6)	0.9305(5)		
Cu(1)	0.0804(4)	0.9802(3)	0.7618(4)	0.0211(10)	4
	0.0931(6)	0.9866(4)	0.7716(5)		
Cu(2)	0.0816(6)	0.75	0.5402(6)	0.0227(14)	2
	0.0612(9)	0.75	0.5292(6)		
Cu(3)	0.0809(6)	0.75	0.9861(6)	0.0210(14)	2
	0.0989(9)	0.75	0.9808(8)		
Cu(4)	0.6732(6)	0.75	0.7032(6)	0.0226(14)	2
	0.6843(11)	0.75	0.7176(10)		
Cl	0.7600(11)	0.25	0.2209(12)	0.026(3)	2
	0.7634(6)	0.25	0.2403(7)		
O(1)	0.667(2)	0.8853(19)	0.833(2)	0.025(5)	4
	0.6730(9)	0.9046(14)	0.8236(14)		
O(2)	0.808(2)	0.1252(18)	0.899(2)	0.024(5)	4
	0.7933(8)	0.1179(6)	0.9116(10)		
O(3)	0.9616(19)	0.8935(18)	0.885(2)	0.019(5)	4
	0.9682(8)	0.8806(10)	0.8744(11)		
O(4)	0.178(2)	0.0816(17)	0.640(2)	0.017(5)	4
	0.1954(8)	0.0731(2)	0.6425(5)		
O(5)	0.193(2)	0.8807(18)	0.456(2)	0.024(5)	4
	0.175(2)	0.8807(6)	0.447(2)		
O(6)	0.8062(19)	0.9218(16)	0.096(2)	0.014(4)	4
	0.8318(18)	0.8911(9)	0.0882(5)		
O(7)	0.6586(19)	0.8859(17)	0.562(2)	0.015(4)	4
	0.6716(9)	0.8911(18)	0.5816(19)		
O(8)	0.044(2)	0.1152(18)	0.385(2)	0.021(5)	4
	0.0292(11)	0.0963(13)	0.3850(13)		
Ow(1)	0.5000(19)	0.1010(17)	0.696(2)	0.019(5)	4
	0.5149(12)	0.1072(10)	0.710(3)		
Ow(2)	0.501(5)	0.25	0.964(4)	0.071(12)	2
	0.5022(8)	0.25	0.9667(7)		

Примечание. Данные монокристального эксперимента — каждая первая строка позиции, уточнение по методу Ритвельда — каждая вторая строка позиции.

Таблица 5

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре леманскиита (по данным монокристального эксперимента)

Selected interatomic distances (Å) in the structure of lemanskiite (after single-crystal data)

As(1)—O(4)	1.656(19)	As(2)—O(6)	1.67(2)
—O(5)	1.659(18)	—O(3)	1.684(18)
—O(7)	1.684(17)	—O(1)	1.69(2)
—O(8)	1.698(19)	—O(2)	1.727(19)
Cu(1)—O(4)	1.904(19)	Cu(2)—O(5)	1.931(19) × 2
—O(6)	1.930(19)	—O(8)	1.986(19) × 2
—O(3)	1.958(18)	—Cl	2.645(13)
—O(8)	1.99(2)		
—Cl	2.729(7)	Cu(4)—O(1)	1.88(2) × 2
		—O(7)	1.953(19) × 2
Cu(3)—O(2)	1.91(2) × 2		
—O(3)	2.006(19) × 2	Ca—Ow(2)	2.31(5)
—Cl	2.696(12)	—Ow(1)	2.446(18) × 2
		—O(4)	2.48(2) × 2
Na—O(5)	2.34(2) × 2	—O(6)	2.513(18) × 2
—O(2)	2.37(2) × 2		
—Ow(1)	2.46(2) × 2		

Таблица 6

Результаты расчета баланса валентных усилий для леманскиита

Bond valence calculations for lemanskiite

Компонент	As(1)	As(2)	Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)	Cu(4)	Ca	Na	Σ
Cl			$0.14^{x2\rightarrow}$	0.17	0.15				0.60
O(1)		1.23				$0.58^{x2\downarrow}$			1.81
O(2)		1.11			$0.54^{x2\downarrow}$			$0.21^{x2\downarrow}$	1.86
O(3)		1.25	0.47		$0.41^{x2\downarrow}$				2.13
O(4)	1.35		0.54				$0.25^{x2\downarrow}$		2.14
O(5)	1.34			$0.51^{x2\downarrow}$				$0.23^{x2\downarrow}$	2.08
O(6)		1.30	0.51				$0.23^{x2\downarrow}$		2.04
O(7)	1.25					$0.48^{x2\downarrow}$			1.73
O(8)	1.21		0.43	$0.44^{x2\downarrow}$					2.08
Ow(1)							$0.27^{x2\downarrow}$	$0.17^{x2\downarrow}$	0.44
Ow(2)							0.40		0.40
Σ	5.15	4.89	2.09	2.07	2.05	2.12	1.90	1.22	

Примечание. Параметры взяты из работы Brese & O'Keeffe (1991). Сумма валентных усилий для атома Cl может быть увеличена в случае реализации возможных водородных связей с молекулой воды Ow(2) [расстояние Cl—Ow(2) ~ 3.29 Å]; в этом случае значение суммы валентных усилий для Ow(2) будет уменьшено. Аналогично возможно понижение значения суммы валентных усилий для молекулы воды Ow(1) в случае реализации водородных связей с атомами O(1) и O(7) [расстояния Ow(1)—O(1) 2.90 Å, Ow(1)—O(7) 2.81 Å]. В этом случае значение суммы валентных усилий для O(1) и O(7) будет увеличено.

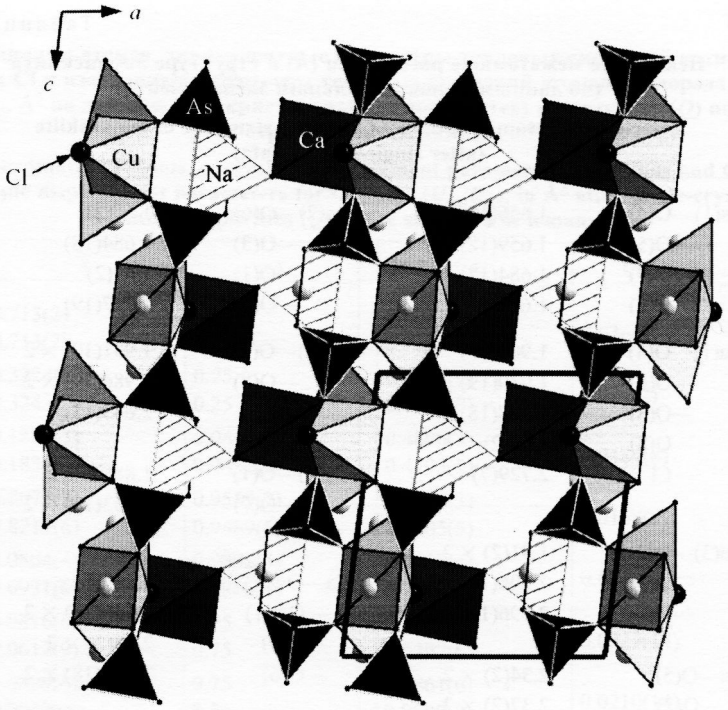

Рис. 4. Кристаллическая структура леманскиита в проекции на плоскость *ac*.
Показана элементарная ячейка.

Fig. 4. The crystal structure of lemanskiite in the *ac* projection. The unit cell is outlined.

мя Cu-пятивершинниками одного кластера и одну — с Cu-полиэдром соседнего кластера. Своей четвертой вершиной каждый тетраэдр AsO_4 связан с Cu(4)-центрированным полиэдром, не участвующим в обсуждавшихся кластерах. В отличие от других представителей группы лавендулана, где Cu(4) тоже центрирует тетрагональную пирамиду с атомом кислорода молекулы воды в пятой, удаленной вершине — $CuO_4(H_2O)$, у леманскиита здесь наблюдается плоский квадрат $Cu(4)O_4$. На рис. 5, *а*, *б* показана основная строительная единица гетерополиэдрического слоя в структурах леманскиита и лавендулана, а сами эти слои изображены на рис. 5, *в*, *г*.

Следует отметить, что, так же как у лавендулана и его структурных аналогов зденекита и самплеита $NaCaCu_5(PO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$, каждый слой в структуре леманскиита может быть описан в рамках тетрагональной симметрии. Это согласуется с исходными представлениями о симметрии минерала (Ondruš et al., 2006), однако, как и у других представителей группы лавендулана (Зубкова и др., 2003; Giester et al., 2007), в леманскиите соседние гетерополиэдрические слои сдвинуты друг относительно друга, что приводит к понижению симметрии до моноклинной.

Катионы Na в леманскиите располагаются в тригональных призмах, Ca — в семивершинниках. Эти полиэдры присоединены к гетерополидрическим слоям с двух сторон через общие с Cu-пятивершинниками ребра. В структуре леманскиита полиэдры Na и Ca, присоединенные к соседним Cu—As—O—Cl слоям, сочленяются между собой в межслоевом пространстве через общие

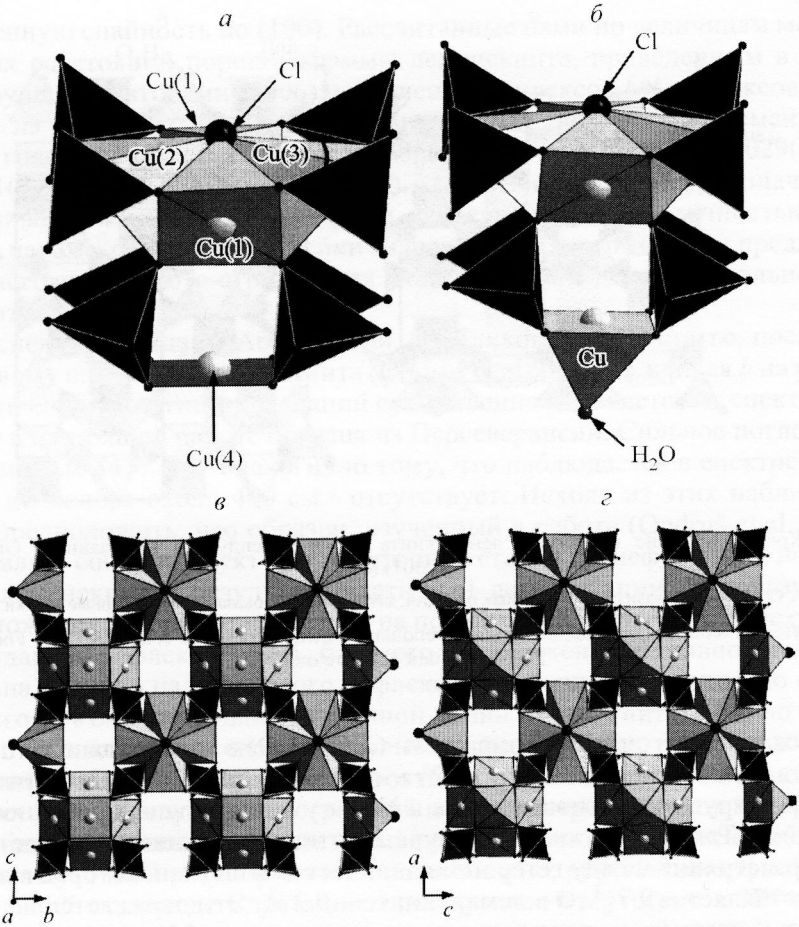

Рис. 5. Кластер из Cu-полиэдров и As-тетраэдров и полиэдр меди, не участвующий в кластере, в структурах леманскиита (*а*) и лавендулана (*б*) и гетерополиэдрические Cu-As-Cl-O-слои в леманскиите (*в*) и лавендулане (по данным Giester et al., 2007) (*г*).

Fig. 5. Cluster built by Cu-centred polyhedra and As-tetrahedra and Cu-centerd polyhedron not involved in the cluster in the structures of lemanskiite (*a*) and lavendulan (*б*) and heteropolyhedral Cu-As-Cl-O layers in lemanskkite (*в*) and lavendulan (drawn after Giester et al., 2007) (*г*).

ребра Ow(1)—Ow(1) (рис. 6, *а*), в отличие от лавендулана, где соединение Na- и Ca-центрированных полиэдров происходит через общую вершину (рис. 6, *б*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, лавендулан и леманскиит не являются диморфами, а различаются степенью гидратации. Уменьшение числа молекул воды, приходящихся на формулу, от пяти в лавендулане и его структурных аналогах (зденекит, самплеит) до трех в леманскиите приводит: (1) к некоторому изменению топологии гетерополиэдрического слоя, а именно к тому, что исчезает пятая вершина в полиэдре меди, не участвующем в кластерах, и этот полиэдр реду-

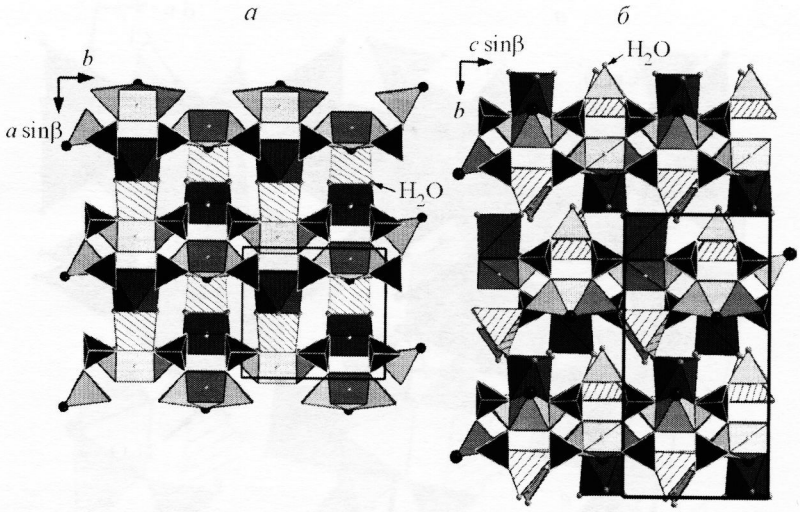

Рис. 6. Кристаллические структуры леманскиита (*а*) и лавендулана (по данным Giester et al., 2007) (*б*).

Обозначения полиэдров и атомных позиций, как на рис. 4. Показаны элементарные ячейки.

Fig. 6. Crystal structures of lemanskiite (*a*) and lavendulan (drawn after Giester et al., 2007) (*б*). For legend see Fig. 4. The unit cells are outlined.

цируется от тетрагональной пирамиды $CuO_4(H_2O)$ в лавендулане до плоского квадрата CuO_4 в леманскиите, и (2) к переходу от вершинного сочленения полиэдров крупных катионов — Ca и Na — у лавендулана к реберному у леманскиита. Таким образом, структура ощутимо уплотняется за счет уменьшения расстояния между гетерополиэдрическими слоями, которое в лавендулане составляет ~ 9.7 Å, а в леманскиите ~ 9.2 Å. Это отражается на величинах базального (т. е. перпендикулярного к гетерополиэдрическим слоям или близкого к такой нормали) параметра элементарной ячейки (*b* у лавендулана и *a* у леманскиита), и соответственно на величинах базальных межплоскостных расстояний (в сериях d_{0k0} для лавендулана и d_{h00} для леманскиита). Лучше всего это различие заметно, разумеется, у значений *d* первых рефлексов данных серий: d_{010} = 9.7—9.8 Å у лавендулана и $d_{100} \approx 9.2$ Å у леманскиита. Его можно рассматривать как надежный диагностический признак (особенно учитывая, что в порошкограммах обоих минералов это самое интенсивное отражение, табл. 1), позволяющий уверенно отличать друг от друга эти минералы, идентичные по химическому составу металл-хлорарсенатной части, а также идентифицировать смеси (сростки) лавендулана с леманскиитом.

Порошковые рентгенограммы нашего образца из рудника Персеверансия и голотипного леманскиита (Ondruš et al., 2006) очень близки (табл. 2). Только три линии порошкограммы голотипа не индицируются в определенной нами элементарной ячейке — это рефлексы с *d* = 9.600 (*I* = 9 %; по нашему мнению, он может принадлежать примесному лавендулану), 5.584 и 2.977 Å (два последних рефлекса не превышают по интенсивности 1 %). Заметное увеличение интенсивности отражений 200 и 300 на порошкограмме оригинального леманскиита по сравнению с расчетными значениями (табл. 2), несомненно, обусловлено текстурированием частиц в препарате: минерал имеет

совершенную спайность по (100). Рассчитанные нами по величинам межплоскостных расстояний порошкограммы леманскиита, приведенным в работе П. Ондруша с соавторами (2006), и значениям индексов *hkl* рефлексов, полученным на основе наших структурных данных, параметры элементарной ячейки голотипа этого минерала таковы: $a = 9.260(4)$, $b = 10.029(5)$, $c = 10.031(5)$ Å, $\beta = 97.30(4)°$, $V = 924(1)$ Å^3. Близость этих цифр к значениям, полученным для нашего образца (табл. 1), вкупе с хорошей точностью определения параметров «новой» ячейки голотипа, говорит о том, что предложенная в настоящей работе структурная модель верна и для оригинального леманскиита.

ИК-спектр образца из Абундансии, опубликованный в статье, посвященной первому описанию леманскиита (Ondruš et al., 2006 — кривая *b* на рис. 2), в области O-H-валентных колебаний существенно отличается от спектра изученного в настоящей работе образца из Персеверансии. Сильное поглощение с максимумом 3437 см$^{-1}$ аналогично тому, что наблюдается в спектре лавендулана, но полоса около 400 см$^{-1}$ отсутствует. Исходя из этих наблюдений можно предположить, что образец, изученный в работе (Ondruš et al., 2006), представляет собой продукт промежуточной стадии трансформации лавендулана в леманскиит в результате частичной дегидратации. В пользу этого предположения говорит присутствие на порошковой рентгенограмме образца из Абундансии рефлекса 9.60 Å, близкого по положению к главной линии лавендулана. Однако наличие этого рефлекса, интенсивность которого составляет всего 9 % от интенсивности главной линии леманскиита, само по себе не позволяет объяснить высокое содержание воды в образце, изученном в работе (Ondruš et al., 2006). Наиболее вероятным объяснением наблюдающегося несоответствия между порошкограммой и ИК-спектром образца из Абундансии (и общим содержанием в нем воды) является предположение об образовании промежуточной разупорядоченной (возможно, рентгеноаморфной) фазы на начальной стадии дегидратации лавендулана. Отсутствие в ИК-спектре этой фазы полосы 400 см$^{-1}$ может говорить о том, что группы из вершинно-связанных Ca- и Na-центрированных полиэдров уже разрушены, но большая часть воды еще сохраняется в преобладающей по массе разупорядоченной фазе. Заметим, что явление образования промежуточной рентгеноаморфной фазы (потеря на определенном этапе дальнего порядка межатомных взаимодействий в ходе структурной перестройки монокристалла в монокристалл) при дегидратации кристаллогидратов и термических превращениях кристаллических соединений со слоистыми структурами хорошо известно и неоднократно описывалось (см., например: Frost et al., 1951; Zakharov et al., 2016; Larsen et al., 2017).

П. Ондруш и соавторы приводят интересный факт: рентгенографически подтвержденный лавендулан из Лавриона (Греция), будучи растертым в порошок, через несколько дней перешел в леманскиит. Это, с их точки зрения, объясняется фазовым переходом и говорит о большей стабильности леманскиита по сравнению с лавендуланом (Ondruš et al., 2006). Как нам представляется, эта трансформация обусловлена частичным обезвоживанием, которое быстрее идет в порошке из-за намного большей удельной поверхности по сравнению с крупными кристаллами, а также по причине увеличения содержания структурных дефектов вследствие растирания кристаллов. Скорее всего, сама возможность реализации этой реакции и скорость ее протекания зависят от влажности воздуха.

В свете полученных в настоящей работе данных можно предположить, что изучение оригинального леманскиита, результаты которого приведены в статье (Ondruš et al., 2006), проводилось на не вполне однородном материале. Он определенно содержал собственно леманскиит — минерал, аналогичный структурно изученному нами (ему однозначно соответствует подавляющее большинство линий опубликованной П. Ондрушем с соавторами порошковой рентгенограммы: табл. 2), но, кроме того, в нем могли присутствовать лавендулан (реликтовый? к нему может относиться рефлекс с $d = 9.60$ Å порошковой рентгенограммы, а несколько уменьшенное по сравнению с порошкограммами типичного лавендулана межплоскостное расстояние может говорить о начале процесса дегидратации минерала) и гипотетический рентгеноаморфный арсенат, близкий по содержанию воды скорее к лавендулану, чем к леманскииту. Это и могло дать повышенное по сравнению с найденным нами для последнего содержание воды при ее определении из «брутто-пробы» методом CHN-анализа. Таким образом, на будущее представляет интерес ревизионное исследование голотипа леманскиита из рудника Абундансия. В частности, можно было бы попытаться изучить его кристаллическую структуру методом Ритвельда на порошковом образце с использованием структурных данных для образца из рудника Персеверансия, приведенных в настоящей статье, в качестве модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей работы заключаются в следующем:

— впервые решена кристаллическая структура леманскиита, оказавшегося представителем нового структурного типа, достоверно определены симметрия и параметры элементарной ячейки этого минерала, которые оказались существенно отличающимися от тех, что предполагались ранее на основе только порошковых рентгенографических данных;

— на основе структурных и спектроскопических данных уточнена формула леманскиита: $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$, показано, что он не является диморфом лавендулана $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$, как это считалось ранее, а отличается от него в химическом отношении меньшим содержанием воды;

— проведено кристаллохимическое сопоставление леманскиита и родственных ему минералов, показано топологическое отличие структур этого арсената и более высоководных представителей группы лавендулана;

— для леманскиита впервые опубликованы корректная порошковая рентгенограмма, проиндицированная на основе структурных данных, и ИК-спектр образца без примесей других фаз.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-05-00179 (в части минералогического исследования, монокристальной рентгенографии и расшифровки кристаллической структуры), и Российского научного фонда, грант 14-17-00071 (в части порошкового рентгенографического изучения, которое осуществлено на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ).

Список литературы

Бритвин С. Н., Доливо-Добровольский Д. В., Кржижановская М. Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // ЗРМО. **2017.** № 3. С. 104—107.

Зубкова Н. В., Пущаровский Д. Ю., Сарп Х., Тит С. Дж., МакЛин Э. Дж. Кристаллическая структура зденекита, $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$ // Кристаллография. **2003.** Т. 48. С. 1006—1011.

References

Agilent Technologies. CrysAlisPro Software system, version 1.171.37.35. **2014.** Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.

Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. Handbook of Mineralogy. IV. Arsenates, Phosphates, Vanadates. Tucson, Mineral Data Publishing, **2000.** 680 pp.

Brese N. E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica.* **1991.** Vol. B47. P. 192—197.

Britvin S. N., Dolivo-Dobrovolsky D. V., Krzhizhanovskaya M. G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO.* (*Proc. Russian Miner. Soc.*). **2017.** Vol. 146. N 3. P. 104—107.

Chiappero P.-J., Sarp H. Zdenekite, $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$, a new mineral from the Cap Garonne mine,Var, France. *Europ. J. Miner.* **1995.** Vol. 7. P. 553—557.

Chukanov N. V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag, Dordrecht, **2014.** 1703 p.

Frost G. B., Moon K. A., Tompkins E. H. The role of amorphous intermediate products in the dehydration of certain hydrated salts. *Canad. J. Chem.* **1951.** Vol. 29(7). P. 604—632.

Giester G., Kolitsch U., Leverett P., Turner P., Williams P. A. The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite. *Europ. J. Miner.* **2007.** Vol. 19. P. 75—93.

Larsen A. S., Rantanen J., Johansson K. E. Computational dehydration of crystalline hydrates using molecular dynamics simulations. *J. Pharm. Sci.* **2017.** Vol. 106(1). P. 348—355.

Ondruš P., Veselovsky F., Sejkora J., Skála R., Pažout R., Frýda J., Gabašová A., Vajdak J. Lemanskiite, $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$, a new mineral species from theAbundancia mine, Chile. *Canad. Miner.* **2006.** Vol. 44. P. 523—531.

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Jana2006. Structure determination software programs — Institute of Physics. Praha. **2006.**

Pushcharovsky D. Yu., Zubkova N. V., Teat S. J., Maclean E. J., Sarp H. Crystal structure of mahnertite. *Europ. J. Miner.* **2004.** Vol. 16. P. 687—692.

Sheldrick G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica.* **2008.** Vol. A64. P. 112—122.

Zakharov V. V., Chukanov N. V., Dremova N. N., Kazakov A. I., Volkova N. N., Chervonnyi A. D., Korsounskii B. L., Shilov G. V. High-temperature structural transformations of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7). Propellants, Explosives, Pyrotechnics. **2016.** Vol. 41. P. 2006—2012.

Zubkova N. V., Pushcharovsky D. Yu., Sarp H., Teat S. J., MacLean E. J. Crystal structure of zdenekite $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$. *Crystallography Reports.* **2003.** Vol. 48. P. 939—943.

Поступила в редакцию
20 июня 2017 г.