

MAY 10 2002

УДК 548.736

© С. В. КРИВОВИЧЕВ,* д. чл. С. К. ФИЛАТОВ,* П. К. БЕРНС**

**ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЕ ИСКАЖЕНИЕ ПОЛИЭДРОВ МЕДИ
В СТРУКТУРНОМ ТИПЕ АЛЛЮДИТА:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БРАДАЧЕКИТА, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$**

S. V. KRIVOVICHEV, S. K. FILATOV, P. C. BURNS. THE JAHN-TELLER DISTORTION
OF COPPER COORDINATION POLYHEDRA IN THE ALLUAUDITE STRUCTURAL TYPE:
CRYSTAL STRUCTURE OF BRADACZEKITE, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$

* Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

** Университет г. Нотр-Дам, Нотр-Дам, Индиана 46556, США

The crystal structure of bradaczekite, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$, has been refined to $R = 0.030$ on the basis of 1009 unique reflections with $|F_0| \geq 4\sigma_F$. Bradaczekite represents a new member of the alluaudite group of minerals. The mineral is monoclinic, space group $C2/c$, $a = 12.053(2)$, $b = 12.432(2)$, $c = 7.253(1)$ Å, $\beta = 117.793(3)^\circ$, $V = 961.5(3)$ Å³. As atoms are tetrahedrally coordinated to form AsO_4 tetrahedra. Na atoms are coordinated to eight O atoms. There are three symmetrically independent Cu atoms in the structure: $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ square, $\text{Cu}(2)\text{O}_6$ and $\text{Cu}(3)\text{O}_6$ octahedra. The octahedra are characterized by Jahn-Teller distortion: one of the O-Cu-O axes is longer than two others. The elongated axes are oriented parallel to the c axis that causes an extension of the c parameter in comparison with other minerals of the alluaudite group. The structure is based on the sheets formed by chains of edges-sharing CuO_6 octahedra and $\text{As}(2)\text{O}_4$ groups. The sheets are linked to framework through CuO_4 squares and $\text{As}(1)\text{O}_4$ groups. Na atoms are in the framework channels.

Брадачекит $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ был недавно описан С. К. Филатовым и соавторами (Filatov e. a., 2001) среди продуктов вулканических эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, 1975—1976 гг.). Зерна минерала представляли собой скопления темно-синих пластинок. Минерал был найден в ассоциации с гематитом, теноритом, ламмеритом (Филатов и др., 1984), урусовитом (Vergasova e. a., 2000), ортоклазом и йохиллеритом. Минерал получил свое название в честь профессора Свободного университета Берлина, почетного доктора Санкт-Петербургского государственного университета Ханса Брадачека. После аларсита AlAsO_4 (Семенова и др., 1994), копарсита $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As}, \text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ (Starova e. a., 1998; Vergasova e. a., 1999) и урусовита CuAlAsO_5 (Кривовичев и др., 2000; Vergasova e. a., 2000) брадачекит является четвертым новым минералом-арсенатом, открытым в эксгальциях БТТИ. Вскоре после открытия минерала было обнаружено, что брадачекит имеет синтетический аналог — соединение $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$, полученное Ф. Пертликком (Pertlik, 1987) методом гидротермального синтеза. Калиевый аналог брадачекита $\text{KCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ был синтезирован Г. Эффенбергер (Effenberger, 1988). Кристаллическая структура $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ была определена Ф. Пертликком и уточнена до $R = 0.030$. Г. Эффенбергер предположила, что соединения $\text{MCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ ($M = \text{Na}, \text{K}$) могут иметь общие черты строения с фосфатными минералами группы аллюодита. Детальный анализ кристаллической структуры показал, что брадачекит может быть уверенно отнесен к этой группе минералов.

Основная заслуга в разработке кристаллохимии природных фосфатов группы аллюодита принадлежит американскому минералогу П. Б. Муру (Moore, 1971).

П. Б. Мур и Дж. Ито (Moore, Ito, 1979) предложили номенклатуру минералов группы аллюодита и указали их отличие от минералов родственных групп уиллиита и арродита. Этими авторами была предложена следующая общая формула минералов группы аллюодита: $X(2)_4X(1)_4M(1)_4M(2)_8(PO_4)_{12}$, где $X(1) = Ca, Na, \square$; $X(2) = Na, Ca$; $M(1) = Mg, Li, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca$; $M(2) = Al, Fe^{3+}, Mg, Li, Fe^{2+}, Mn$. Катионы $M(1)$ и $M(2)$ имеют октаэдрическую координацию, а координационные полиэдры катионов $X(1)$ и $X(2)$ — искаженный куб и искаженная квадратная антипризма соответственно. Отличительной особенностью минералов группы аллюодита является их принадлежность к пространственной группе $C2/c$ в отличие от группы уиллиита, минералы которой характеризуются группой $P2_1/n$.

В 1980-х годах П. Келлером с соавторами на знаменитом месторождении Цумеб (Tsumeb) в Намибии были открыты два новых арсената — йохиллерит $Na(Mg, Zn)_3Cu(AsO_4)_3$ (Keller e. a., 1982) и оданиелит $NaH_2Zn_3(AsO_4)_3$ (Keller e. a., 1981). Расшифровка их кристаллической структуры (Keller, Hess, 1988) показала, что оба этих минерала имеют пространственную группу $C2/c$ и параметры элементарной ячейки, сходные с минералами группы аллюодита. Близким к группе аллюодита оказался и никеницит $(Na, \square)(\square, Ca)(\square, Cu)Mg_3(AsO_4)_3$, открытый в 1993 году (Auerhammer e. a., 1993). Открытие арсенатов, близких по структуре минералам группы аллюодита (см. также: Khoragi e. a., 1997a, b), в общем, неудивительно, так как изоморфизм $As^{5+}-P^{5+}$ вполне обычен для минералов.

Целью настоящей работы является изложение результатов уточнения кристаллической структуры брадачекита, выполненного на природном кристалле, и обсуждение отношения этого минерала к арсенатам группы аллюодита.

Таблица 1

Кристаллографические данные брадачекита
и параметры уточнения структуры
Crystallographic data on bradaczekite
and parameters of structure refinement

Параметр	Значение
a (Å)	12.053(2)
b (Å)	12.432(2)
c (Å)	7.2529(13)
β (°)	117.793(3)
V (Å ³)	961.5(3)
Пр. гр.	$C2/c$
F_{000}	1288
μ (см ⁻¹)	190.90
$D_{\text{выч}}$ (г/см ³)	4.79
Размеры кристалла (мм)	0.24 × 0.20 × 0.10
Излучение	MoK_{α}
Всего рефлексов	2931
Число незав. рефлексов	1145
Число рефлексов с $ F_o \geq 4\sigma_F$	1009
R^*	0.030
wR	0.077
S	1.022

* $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$; $S = [\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2}$,
для m наблюдений и n параметров

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0465P)^2 + 4.1247P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Таблица 2

Координаты и изотропные тепловые параметры атомов
в кристаллической структуре брадачекита.
Coordinates and isotropic thermal parameters of atoms in the crystal structure
of bradaczekite

Атом	x	y	z	U_{iso}
As(1)	0.22752(4)	0.38288(4)	0.12152(7)	0.0071(2)
As(2)	0	0.22278(6)	1/4	0.0076(2)
Cu(1)	0	0.00439(7)	1/4	0.0099(2)
Cu(2)	-0.21979(5)	0.34367(5)	-0.13981(9)	0.0108(2)
Cu(3)	0	0.76511(8)	1/4	0.0140(2)
Na	0	0.4924(3)	1/4	0.0209(7)
O(1)	0.1672(3)	0.5053(3)	0.1180(6)	0.0128(7)
O(2)	-0.1030(3)	0.1230(3)	0.2418(5)	0.0107(7)
O(3)	0.3819(3)	0.3893(2)	0.1763(6)	0.0136(7)
O(4)	0.2212(3)	0.3075(3)	0.3080(5)	0.0106(7)
O(5)	0.1456(3)	0.3328(3)	-0.1214(5)	0.0108(7)
O(6)	-0.0430(3)	0.2971(3)	0.0365(5)	0.0144(7)

ЭКСПЕРИМЕНТ

Таблитчатый монокристалл брадачекита размерами 0.24 × 0.20 × 0.10 мм был установлен на монокристалльный дифрактометр Bruker AXS SMART 1000, оснащенный площадным CCD (charge-coupled device) детектором. Массив интенсивностей был собран в течение около 6 ч. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов на основе 1917 рефлексов. Поправка поглощения была введена путем моделирования кристалла эллипсоидом, усреднение эквивалентных

Таблица 3

Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре брадачекита
Interatomic distances (Å) within crystal structure of bradaczekite

Связь	Длина	Связь	Длина
As(1)— O(4)	1.677(3)	Cu(1)— O(3) <i>d, e</i>	1.910(4) 2×
O(1)	1.682(4)	O(2), <i>a</i>	1.911(3) 2×
O(5)	1.687(3)		
O(3)	1.714(3)	Cu(2)— O(2) <i>f</i>	1.951(3)
⟨As(1)—O⟩	1.69	O(1) <i>c</i>	1.964(4)
As(2)— O(6), <i>a</i>	1.665(3) 2×	O(4) <i>g</i>	1.982(4)
O(2), <i>a</i>	1.737(3) 2×	O(6)	1.992(3)
⟨As(2)—O⟩	1.70	O(5) <i>h</i>	2.294(3)
Na— O(1) <i>b, c</i>	2.484(4) 2×	O(4) <i>a</i>	2.456(3)
O(1), <i>a</i>	2.608(4) 2×		
O(5) <i>b, c</i>	2.673(4) 2×	Cu(3)— O(5) <i>b, c</i>	1.976(3) 2×
O(6), <i>a</i>	2.795(5) 2×	O(3) <i>k, l</i>	1.996(4) 2×
⟨Na—O⟩	2.64	O(6) <i>b, c</i>	2.488(3) 2×

Преобразования симметрии: $a = -x, y, -z + 1/2$; $b = x, -y + 1, z + 1/2$;
 $c = -x, -y + 1, -z$; $d = x - 1/2, y - 1/2, z$; $e = -x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$;
 $f = -x - 1/2, -y + 1/2, -z$; $g = x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; $h = -x, y, -z - 1/2$;
 $k = -x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; $l = x - 1/2, y + 1/2, z$.

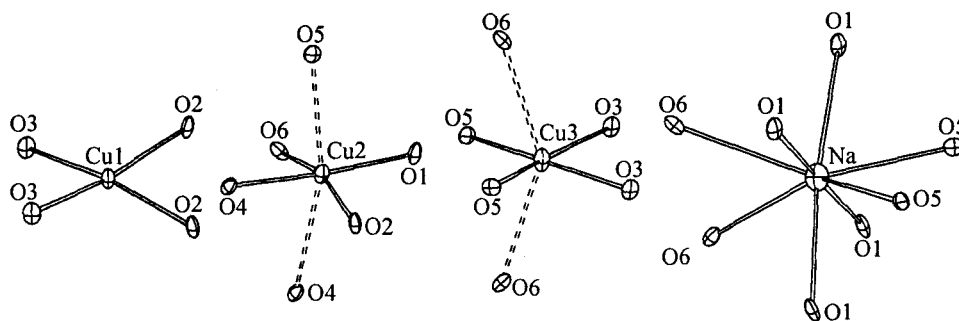


Рис. 1. Координационные полиэдры атомов Cu и Na в кристаллической структуре брадачекита.

Удлиненные связи в октаэдрах (CuO₆) показаны штриховыми линиями.

Fig. 1. Coordination polyhedra of Cu and Na cations in the crystal structure of bradaczekite.

рефлексов после введения поправки дало фактор сходимости $R_{INT} = 0.055$. Обработка массива интенсивностей и вычисление структурных факторов проводились с использованием программы SAINT. Для уточнения структуры были использованы атомные координаты, полученные в работе Ф. Пертлика (Pertlik, 1987). Структура была уточнена в анизотропном приближении до $R = 0.030$ на основе 1009 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$. Кристаллографическая информация для брадачекита и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1, атомные координаты и изотропные тепловые поправки — в табл. 2, избранные длины связей — в табл. 3. Таблица анизотропных тепловых поправок и таблица экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд может быть предоставлена авторами согласно запросу.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Координация катионов. Координационные полиэдры атомов Cu и Na изображены на рис. 1. Всего структура содержит три симметрично независимые позиции катионов Cu²⁺. Катионы в позиции Cu(1) имеют квадратную координацию со средней длиной связи Cu²⁺—O = 1.91 Å. Атомы Cu(2) и Cu(3) имеют искаженную [4 + 2] октаэдрическую координацию, в которой выделяются четыре короткие экваториальные связи Cu²⁺—O_{экр} [Cu(1)—O_{экр} = 1.951—1.992 Å; <Cu(1)—O_{экр}> = 1.97 Å; Cu(2)—O_{экр} = 1.976—1.996 Å; <Cu(2)—O_{экр}> = 1.99 Å] и две удлиненные апикальные связи

Таблица 4

Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре брадачекита*
Local balance of valences in crystal structure of bradaczekite

Атом	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	Σ
As(1)	1.26		1.15	1.28	1.24		4.93
As(2)		1.08 ^{2x→}				1.32 ^{2x→}	4.80
Cu(1)		0.53 ^{2x→}	0.54 ^{2x→}				2.14
Cu(2)	0.46	0.48		0.44, 0.12	0.19	0.43	2.12
Cu(3)			0.43 ^{2x→}		0.45 ^{2x→}	0.11 ^{2x→}	1.98
Na	0.16 ^{2x→} , 0.11 ^{2x→}				0.09 ^{2x→}	0.07 ^{2x→}	0.86
Σ	1.99	2.09	2.12	1.84	1.97	1.93	

Примечание. * Валентности связей рассчитаны по формуле: $s = \exp[(R_o - d)/0.37]$. Параметры R_o взяты из работы (Brese, O'Keefe, 1991).

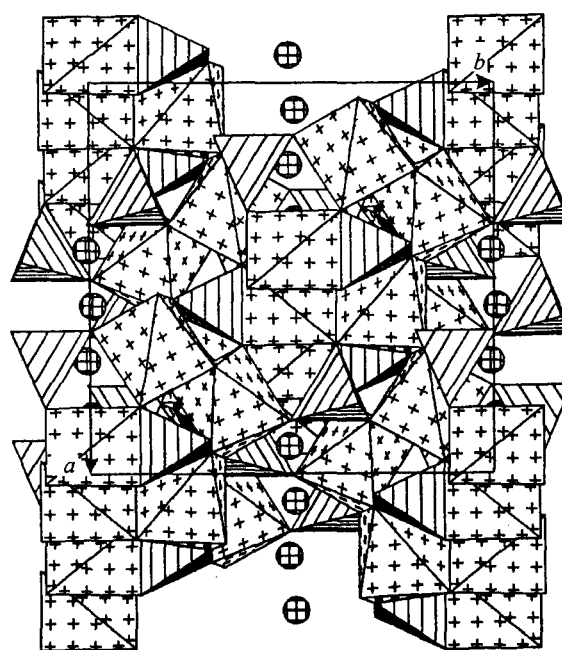
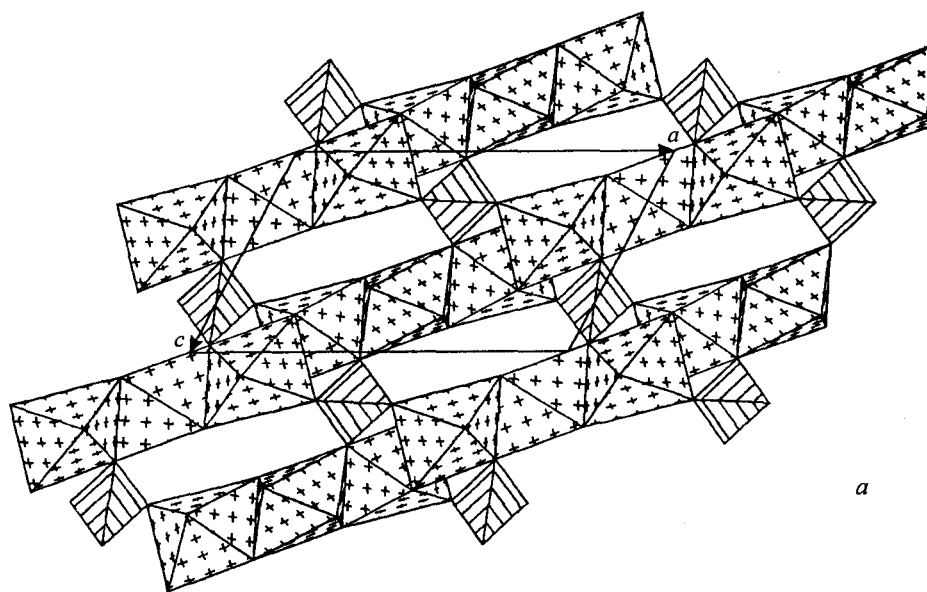


Рис. 2. Слой из октаэдров $[\text{Cu}(2)\text{O}_6]$ и $[\text{Cu}(3)\text{O}_6]$ и тетраэдров $[\text{As}(2)\text{O}_4]$ в структуре брадачекита (а) и проекция структуры на плоскость (100) (б).

Обозначения: полиэдры Cu размечены крестиками, тетраэдры AsO_4 заштрихованы, атомы Na показаны шариками.

Fig. 2. Sheet of $[\text{Cu}(2)\text{O}_6]$ and $[\text{Cu}(3)\text{O}_6]$ octahedra and $[\text{As}(2)\text{O}_4]$ tetrahedra in the crystal structure of bradaczekite (a) and projection of the structure onto (100) (b).

$\text{Cu}^{2+}-\text{O}_{\text{ан}}[\langle \text{Cu}(1)-\text{O}_{\text{ан}} \rangle = 2.38 \text{ \AA}; \langle \text{Cu}(2)-\text{O}_{\text{ан}} \rangle = 2.49 \text{ \AA}]$. Искажение октаэдрической координационной геометрии для катионов Cu^{2+} связано с так называемым эффектом Яна-Теллера, который для двухвалентной меди выражается в снятии вырождения октаэдрических орбиталей электронной конфигурации d^9 за счет [4 + 2] или [2 + 4] расщепления (Eby, Hawthorne, 1993; Burns, Hawthorne, 1995). Атомы Na имеют искаженную восьмерную координацию (рис. 1). Два симметрично-независимых атома As имеют тетраэдрическую координацию со средними связями $\text{As}-\text{O} = 1.69$ и 1.70 \AA для As(1) и As(2) соответственно. Эти расстояния вполне сопоставимы с величиной 1.682 \AA , приводимой В. Бауром (Baur, 1981) для тетраэдров (AsO_4). В табл. 4 приведен локальный баланс валентностей в структуре брадачекита, рассчитанный на основе ранее опубликованных параметров (Brese, O'Keeffe, 1991).

Описание структуры. Основу кристаллической структуры брадачекита, так же как и других фосфатов и арсенатов группы аллюодита, составляет слой из октаэдров $[\text{M}(2)\text{O}_6]$ и $[\text{M}(1)\text{O}_6]$ и тетраэдров (TO_4), изображенный на рис. 2, а. В брадачеките октаэдры $[\text{Cu}(2)\text{O}_6]$ и $[\text{Cu}(3)\text{O}_6]$, объединяясь по ребрам, образуют зигзагообразные цепочки, которые соединяются через группы $[\text{As}(2)\text{O}_4]$ в указанный слой. Слои соединяются между собой в каркас через группы $[\text{As}(1)\text{O}_4]$ и квадраты $[\text{Cu}(1)\text{O}_4]$ (рис. 2, б). Катионы Na^+ располагаются в пустотах каркаса.

ОБСУЖДЕНИЕ

Заметим, что, тогда как позиция Na в брадачеките является эквивалентом позиции X(2) в аллюодите (по номенклатуре Мура и Ито), прямого аналога позиции катиона Cu(1) в аллюодите нет. Это вносит некоторое разнообразие в общую схему структуры аллюодитового типа. Указанная позиция может быть выделена как позиция X(3), а общую кристаллохимическую формулу для фосфатов и арсенатов группы аллюодита можно записать как $\text{X}(2)_4\text{X}(1)_4\text{X}(3)_4\text{M}(1)_4\text{M}(2)_8(\text{PO}_4)_{12}$, где позиция X(3) предусмотрена для катионов с квадратной координацией. В табл. 5 дано сравнение кристаллографических параметров брадачекита с параметрами аллюодита, никеничита, оданиелита и йохиллерита. Рассмотрим особенности заселения позиций типа X в этих структурах. В оданиелите позиция X(1) вакантна, а в позиции X(2) находятся катионы Na^+ . В никениците позиции как X(2), так и X(3) заселены, но лишь частично (в них находятся 0.41 Ca и 0.39 Cu соответственно). Наиболее близким к брадачекиту является йохиллерит $\text{NaCu}[\text{MgMg}_2(\text{AsO}_4)_3]$, в структуре которого содержится аналогичный набор атомных позиций. Различие между двумя этими минералами состоит лишь в химическом составе каркаса. В йохиллерите октаэдры $\text{M}(1)\text{O}_6$ и $\text{M}(2)\text{O}_6$ заселены Mg и Zn, тогда как в брадачеките они полностью заселены Cu. Сравнение параметров элементарных ячеек минералов, приве-

Таблица 5

Сравнение кристаллографических параметров брадачекита с параметрами аллюодита и природных арсенатов с аллюодитоподобной структурой*
Comparison of crystallographic parameters between bradaczekite and alluaudite and natural arsenates with alluaudite-like structure

Минерал	Формула	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Ссылка
Аллюодит	$\text{Na}[\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3]$	12.004(2)	12.533(4)	6.404(1)	114.4	Moore, 1971
Никеничит	$(\text{Na}, \square)(\square, \text{Ca})(\square, \text{Cu})[\text{MgMg}_2(\text{AsO}_4)_3]$	11.882(4)	12.760(4)	6.647(2)	112.8	Auernhammer e. a., 1993
Оданиелит	$\text{NaH}_2[\text{ZnZn}_2(\text{AsO}_4)_3]$	12.113(3)	12.445(4)	6.793(1)	112.9	Keller, Hess, 1988
Йохиллерит	$\text{NaCu}[\text{MgMg}_2(\text{AsO}_4)_3]$	11.870(3)	12.755(3)	6.770(2)	113.4	То же
Брадачекит	$\text{NaCu}[\text{CuCu}_2(\text{AsO}_4)_3]$	12.053(2)	12.432(2)	7.253(1)	117.8	Настоящая работа

Примечание. * В формулах минералов комплекс из октаэдров $[\text{M}(1)\text{O}_6]$, $[\text{M}(2)\text{O}_6]$ и тетраэдров (TO_4) (T = P, As) выделен квадратными скобками.

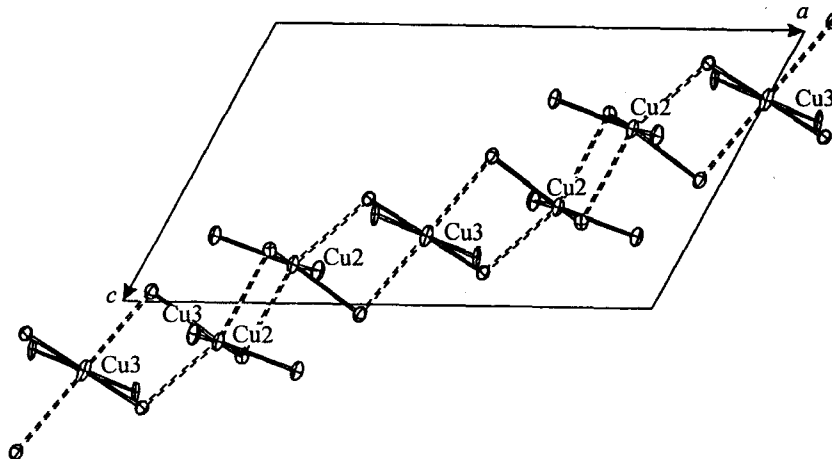


Рис. 3. Цепочка из октаэдров $[\text{Cu}(2)\text{O}_6]$ и $[\text{Cu}(3)\text{O}_6]$ в кристаллической структуре брадачекита.

Удлиненные связи в октаэдрах (CuO_6) показаны штриховыми линиями.

Fig. 3. Chain of $[\text{Cu}(2)\text{O}_6]$ and $[\text{Cu}(3)\text{O}_6]$ octahedra in the structure of bradaczekite.

денных в табл. 5, показывает, что брадачекит отличается аномально высоким параметром c , составляющим 7.253 \AA , тогда как для остальных минералов этот параметр находится в пределах $6.4\text{--}6.8 \text{ \AA}$. Это наблюдение находит свое объяснение в особенностях электронного строения катионов Cu^{2+} . Как уже указывалось выше, октаэдры $\text{Cu}(2)\text{O}_6$ и $\text{Cu}(3)\text{O}_6$ в брадачеките характеризуются Ян-Теллеровским искажением — одна из осей O—Cu—O октаэдра существенно удлинена по сравнению с другими. На рис. 3 изображена октаэдрическая цепочка, являющаяся основой комплексного полиэдрического слоя в брадачеките (рис. 2, *a*). Штриховыми линиями указаны удлиненные оси октаэдров Cu^{2+}O_6 . Как хорошо видно на рисунке, эти оси ориентированы примерно параллельно оси c , что и вызывает удлинение параметра c элементарной ячейки брадачекита по сравнению с остальными минералами с аллюотиподобными каркасами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, грант № 99-05-65197).

Список литературы

- Кривовичев С. В., Молчанов А. А., Филатов С. К. Кристаллическая структура урусовита, $\text{Cu}[\text{AlAsO}_5]$: новый тип тетраэдрического алюмоарсенатного полииона // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 723—727.
- Семенова Т. Ф., Вергасова Л. П., Филатов С. К. и др. Аларсит, AlAsO_4 , новый минерал из вулканических эксталяций // Докл. АН СССР. 1994. Т. 338. С. 501—505.
- Филатов С. К., Гайдамако И. М., Главатских С. Ф. и др. Эксталяционный ламмерит $\text{Cu}_3((\text{As}, \text{P})\text{O}_4)_2$ // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 197—200.
- Auernhammer M., Effenberger H., Hentschel G. e. a. Nickenichite, a new arsenate from the Eifel, Germany // Miner. Petrol. 1993. Vol. 48. P. 153—166.
- Baur W. Interatomic distance predictions for computer simulation of crystal structures // Structure and Bonding in Crystals. New York, 1981. Vol. 2. P. 31—52.
- Brese N. E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. Ser. B. 1991. Vol. 47. P. 192—197.
- Burns P., Hawthorne F. C. Coordination-geometry structural pathways in Cu^{2+} oxysalt minerals // Canad. Miner. 1995. Vol. 33. P. 889—905.
- Eby R. K., Hawthorne F. C. Structural relations in copper oxysalt minerals. I. Structural hierarchy // Acta Crystallogr. Ser. B. 1993. Vol. 49. P. 28—56.
- Effenberger H. On the crystal chemistry of three copper(II)—arsenates: $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ -III, $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ and $\text{KCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ // Monatsch. Chem. 1988. B. 119. H. 10. S. 1103—1112.
- Filatov S. K., Vergasova L. P., Gorskaya M. G. e. a. Bradaczekite, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // Canad. Miner. 2001.

- Keller P., Hess H.* Die Kristallstrukturen von O'Danielit, $\text{Na}(\text{Zn}, \text{Mg})_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$, und Johillerit, $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ // N. Jb. Miner. Mh. **1988**. H. 9. S. 395—404.
- Keller P., Hess H., Dunn P. J. e. a.* O'Danielite, $\text{NaZn}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$, a new mineral from Tsumeb, Namibia // N. Jb. Miner. Mh. **1981**. H. 4. S. 155—160.
- Keller P., Hess H., Dunn P. J.* Johillerite, $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)$, ein neues Mineral aus Tsumeb, Namibia // Tscher. Miner. Petr. Mitt. **1982**. B. 29. S. 169—175.
- Khorari S., Rulmont A., Tarte P. e. a.* Alluaudite-like structure of the complex arsenate $\text{NaCaCdMg}_2(\text{AsO}_4)_3$ // J. Solid State Chem. **1997a**. Vol. 131. P. 298—304.
- Khorari S., Rulmont A., Tarte P.* Alluaudite-like structure of the arsenate $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$ // J. Solid State Chem. **1997b**. Vol. 134. P. 31—37.
- Moore P. B.* Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals // Amer. Miner. **1971**. Vol. 56. P. 1955—1975.
- Moore P. B., Ito J.* Alluaudites, wyllieites, arrojadites: crystal chemistry and nomenclature // Miner. Mag. **1979**. Vol. 43. P. 227—235.
- Pertlik F.* Hydrothermal synthesis and structure of sodium tetracopper(II) triarsenate(V) // Acta Crystallogr. Ser. C. **1987**. Vol. 43. P. 381—383.
- Starova G. L., Krivovichev S. V., Filatov S. K.* Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentred tetrahedra. II. The crystal structure of $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As}, \text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ // Z. Kristallogr. **1998**. Vol. 213. P. 650—653.
- Vergasova L. P., Starova G. L., Krivovichev S. V. e. a.* Coparsite, $\text{Cu}_4\text{O}_2((\text{As}, \text{V})\text{O}_4)\text{Cl}$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // Canad. Miner. **1999**. Vol. 37. P. 911—914.
- Vergasova L. P., Filatov S. K., Gorskaya M. G. e. a.* Urusovite, $\text{Cu}[\text{AlAsO}_5]$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Eur. J. Miner. **2000**. Vol. 12. P. 1041—1044.

Поступила в редакцию
3 апреля 2001 г.