

Микситы и петерситы: новые данные о структуре агардита-(Ce)

Р.К.Расцветаева¹, С.М.Аксёнов¹

¹Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН (Москва, Россия)

К редким, но очень интересным минералам относятся арсенаты и фосфаты группы миксита с общей формулой $ACu_6(TO_4)_{3-x}(TO_3OH)_x(OH)_6 \cdot 3H_2O$ (где $A = REE, Ca, Pb, Bi^{3+}, Al$; $T = As^{5+}, P^{5+}$; $x = 0-1$), параметрами гексагональной ячейки $a \approx 13.5 \text{ \AA}$, $c \approx 6 \text{ \AA}$, $V \approx 900 \text{ \AA}^3$ и с пространственной группой $P6_3/m$ или $P6_3$. С учетом состава в T -позициях выделяются две подгруппы: миксита ($T = As$) и петерсита ($T = P$). К первой относится и изученный нами агардит-(Ce) — $CeCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$, который найден в Шварцвальде, на руднике Клара (Германия). Параметры ячейки агардита-(Ce): $a = 13.598(6) \text{ \AA}$, $c = 5.954(3) \text{ \AA}$; $V = 953.5(2) \text{ \AA}^3$; пространственная группа $P6_3/m$, структура уточнена до $R = 3.87\%$ с использованием $786 I > 3\sigma(I)$. В этой структуре впервые для минералов группы миксита локализованы атомы водорода и исследована система водородных связей.

Ключевые слова: группа миксита, агардит-(Ce), кристаллическая структура, водородные связи.

Минералы группы миксита представляют собой гексагональные арсенаты и фосфаты с общей формулой $ACu_6(TO_4)_{3-x}(TO_3OH)_x(OH)_6 \cdot 3H_2O$, где $A = REE, Y, Ca, Pb, Bi^{3+}, Al$; $T = As^{5+}, P^{5+}$; $x = 0-1$. Ячейка имеет следующие параметры: $a \approx 13.5 \text{ \AA}$, $c \approx 6 \text{ \AA}$; $V \approx 900 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P6_3/m$ или $P6_3$. На сегодняшний день группа миксита насчитывает 11 минералов (табл.). С учетом химического состава в T -позициях выделяются две подгруппы: миксита ($T = As$) и петерсита ($T = P$).

Основу структуры минералов группы миксита и их синтетических аналогов составляют бесконечные колонки из соединенных по ребру CuO_5 -пирамид [1, 6, 15]. Колонки параллельны направлению [001] и связываются вершинами PO_4 -тетраэдров в каркас. Cu^{2+} -катионы окружены атомами кислорода на четырех близких расстояниях и одном удаленном (4+1), которые образуют квадратно-пирамидальную координацию, искаженную эффектом Яна—



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий 85 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».
e-mail: rast.crys@gmail.com



Сергей Михайлович Аксёнов, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник того же института, соавтор открытий более 10 минералов. Специалист в области кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа. Неоднократно публиковался в «Природе».
e-mail: aks.crys@gmail.com

Теллера. А-катионы (Ca, Y) находятся в 9-членных полиэдрах (трехшапочных тригональных призмах), соединенных ребрами с Cu^{2+} -полиэдрами. В свободных вершинах CuO_5 -полиэдров распола-

Таблица
Минералы группы миксита

Минерал	Формула	Параметры ячейки <i>a, c</i> (Å), <i>V</i> (Å ³)	Ссылка
Подгруппа миксита			
Миксит	$\text{BiCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.633, 5.913, 951.7	[1]
Агардит-(Ce)	$\text{CeCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.598, 5.954, 953.5	[2, 3]
Агардит-(La)	$\text{LaCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.700, 5.880, 955.8	[4–6]
Агардит-(Nd)	$\text{NdCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.548, 5.894, 937.0	[1, 7]
Агардит-(Y)	$\text{YCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.506, 5.890, 930.5	[8]
Плюмбоагардит	$(\text{Pb, REE, Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.770, 5.940, 975.4	[9]
Гоудейит	$\text{AlCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.472, 5.902, 927.7	[10]
Залесиит	$(\text{Y, Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.571, 5.880, 937.8	[11]
Подгруппа петерсита			
Петерсит-(Ce)	$\text{CeCu}_6(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.220, 5.859, 886.8	[12]
Петерсит-(Y)	$\text{YCu}_6(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.288, 5.877, 898.6	[13]
Кальципетерсит	$\text{CaCu}_6(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.284, 5.902, 902.0	[14]

гаются ОН-группы. В каркасе микситов содержатся каналы двух типов: узкие и широкие, идущие вдоль оси b_3 . Узкий канал ограничен шестичленным кольцом, образованным тремя CuO_5 -полиэдрами и тремя TO_4 -тетраэдрами. Он заполнен крупными А-катионами (преимущественно редкоземельными элементами с примесью Са и небольшим количеством Sr). Широкий ограничен 12-членным кольцом и заполнен разупорядоченными молекулами воды, которые частично входят в координацию Cu^{2+} -катионов, дополняя ее до октаэдра $\text{CuO}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$. Количество молекул воды зависит от степени гидратации (или дегидратации) минерала [1]. Таким образом, микропористая структура микситов имеет общие черты с цеолитами,

и благодаря цеолитным свойствам минералы группы вызывают интерес исследователей возможностью их использования в промышленности, а также в качестве катализаторов или сорбентов токсичных химикатов [1, 12].

В плоскости, перпендикулярной оси шестого порядка, структура микситов напоминает пчелиные соты, аналогично структуре канкринита с близкими параметрами гексагональной ячейки ($a \approx 13 \text{ \AA}$, $c \approx 5 \text{ \AA}$), о котором мы писали в «Природе»*. Разница заключается в том, что в каркасе канкринитов чередуются тетраэдры (Si^{4+} и Al^{3+}), а каркас микситов состоит из чередующихся

тетраэдров As^{5+} (или P^{5+}) и более крупных тетрагональных пирамид Cu^{2+} , которые к тому же не изолированы друг от друга (как тетраэдры в канкринитах), а объединяются ребрами квадратного основания в колонки (рис.1).

Подгруппа микситов

Миксит — водный арсенат Cu и Bi — открыт 140 лет назад [16]. Позднее ему дали имя в честь Антона Миксы — горного инженера рудника Иохимстали

* См.: *Расцветова Р.К., Аксенов С.М.* Великаны в мире минералов: многослойные представители группы канкринита // Природа. 2020. №2. С.11–24.

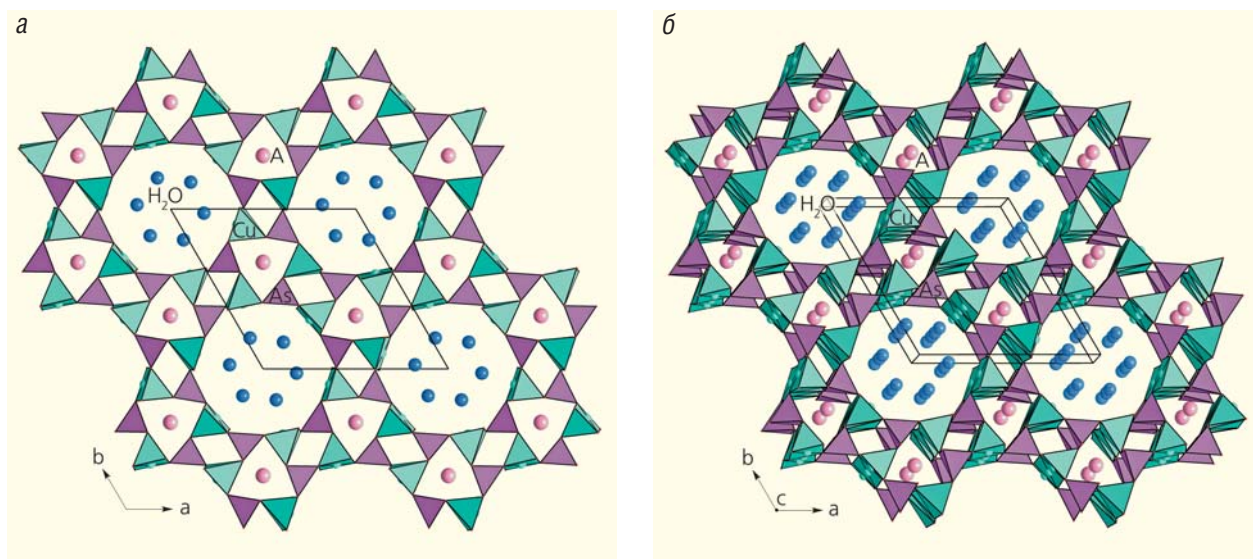


Рис.1. Структура микситов: а — в проекции на плоскость (001), б — в перспективном изображении [3].

(Чехия). Там, в зоне окисления медных месторождений, впервые был найден этот редкий вторичный минерал, образующий кристаллы от светло-зеленого до изумрудно-зеленого и синезеленого цвета (рис.2).

Миксит и минералы его группы часто путали с водным арсенатом меди хлоритом, который также встречается в виде изумрудных игольчатых кристаллов [17]. По данным Дж.Дитриха, изучавшего состав более 30 образцов так называемого «хлоротила» из разных месторождений Европы и США, оказалось, что на самом деле все они были либо микситом, либо агардитом [18]. Структуру миксита изучали Г.Гесс и Ф.Оми с коллегами [6, 19], а гидратированность на синтетическом образце — Р.Милетич с соавторами [1].

Гоудейит найден в штате Невада (США) в виде очень мелких кристаллов желтовато-зеленого цвета в ассоциации с оливином, скородитом, фармакосидеритом, малахитом, азуритом. Назван он в честь Х.Гоудея (H.Goudey) — американского геолога и коллекционера минералов из Сан-Матео (штат Калифорния) [10]. Кроме Al в состав минерала входит Y и редкоземельные элементы, а также Bi. Преобладание наиболее мелкого катиона Al послужило причиной того, что значения параметров ячейки гоудейита минимальны по сравнению с другими As-минералами подгруппы миксита (см. табл.). Отличительная особенность гоудейита состоит еще и в том, что в разбавленной соляной кислоте он медленно растворяется.

Залесиит — Ca-член группы миксита — назван по месту находки на урановой шахте Залези (Zalesi) в Северной Моравии (Чехия) [11]. Его светло-зеленые кристаллы образуют агрегаты до 5 мм в сечении. Минерал вторичного происхождения, он образуется при окислении халькопирита (CuFeS_2). Залесиит — Ca-аналог агардита. Ранее обогащенный кальцием агардит из месторождения Японии изучали А.Аруга с соавторами [15]. Они установили его формулу — $(\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{6.19}[(\text{AsO}_4)_{2.24}(\text{HAsO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — и предложили механизм компенсации недостающего заряда при замещении трехвалентного иттрия двухвалентным кальцием путем замены одного атома кислорода в вершине As-тетраэдра на OH-группу.



Рис.2. Изумрудно-зеленые игольчатые кристаллы миксита — редкого вторичного минерала из зоны окисления медных месторождений. Греция.

Петерситы против микситов

Петерситы — фосфорные аналоги микситов. Их обнаружили случайно, когда исследовали образцы микситов итальянского коллекционера Тиберио Барди, собранные им на месторождении Монте Бени близ Флоренции. В двух образцах оказался фосфор вместо мышьяка. Один из них сейчас хранится в Музее естественной истории в Пизе. В дальнейшем фосфаты группы миксита нашли на этом же месторождении в виде агрегатов голубовато-зеленых игольчатых кристаллов в ассоциации с хризоколлой. Позже минерал обнаружили и в других регионах мира, в частности на месторождении Нью-Джерси (США) в ассоциации с опалом и малахитом. Образцы из Нью-Джерси передали на исследование американским ученым, которые подтвердили, что минерал содержит фосфор и, таким образом, он становится новым представителем группы [13]. Авторы работы назвали его в честь братьев Томаса и Иосифа Петерсов, которые курировали Музей Патерсона в Нью-Джерси и Музей естественной истории в Нью-Йорке.

Петерсит-(Y) стал первым редкоземельным фосфатным аналогом микситов. Кристаллы минерала очень мелкие, до 0.1 мм в длину. Значения параметров ячейки (как и у других петерситов, открытых позже) значительно меньше, чем у арсенатных представителей группы (см. табл.). Это и неудивительно, так как ионный радиус фосфора (0.17 Å) в два раза меньше радиуса мышьяка (0.33 Å) и, соответственно, P-тетраэдр меньше, чем As-тетраэдр (среднее расстояние P—O ≈ 1.5 Å, As—O ≈ 1.7 Å).

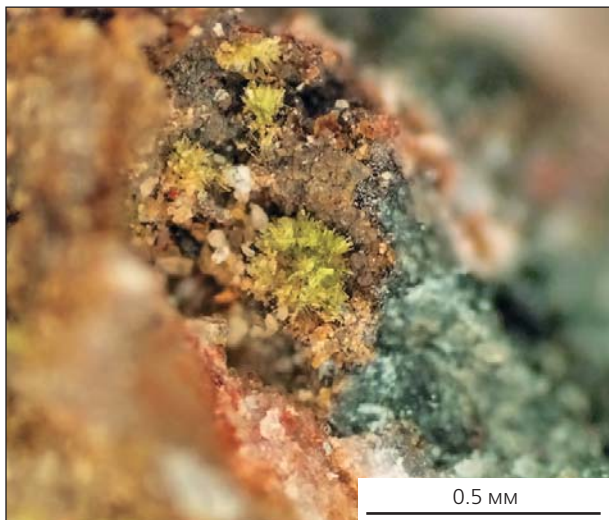


Рис.3. Скопление полупрозрачных желтовато-зеленых радиально-лучистых кристаллов петерсита-(Ce) из Аризоны [12].

Кальциопетерсит — Ca-доминантный аналог петерсита-(Y) и более редкий по сравнению с ним. Он известен лишь в нескольких месторождениях [14, 20, 21]. В кварцевых жилах Северной Моравии (Чехия) кальциопетерсит встречается в виде игольчатых кристаллов зеленого цвета длиной до 0.4 мм. Структура минерала исследовалась итальянскими учеными на образце из Монте Бени, найденном в ассоциации с его Се-доминантным аналогом, хризоколой, малахитом, гетитом, лепидокроитом, халькопиритом, рутилом и кварцем [22]. Происхождение кальциопетерсита связано с медной минерализацией и процессами выветривания халькопирита и других сульфидов меди. Ввиду очень маленьких размеров кристаллов структура минерала изучалась с использованием синхро-

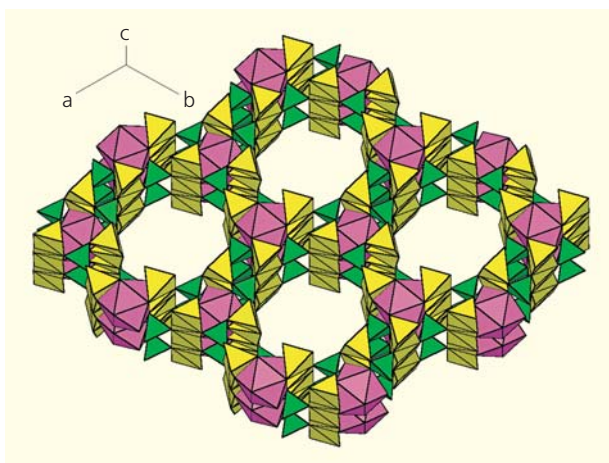


Рис.4. Структура петерсита-(Ce), состоящая из CuO_5 -пирамид, PO_4 -тетраэдров и CeO_9 -полиэдров [12].

тронного излучения. Она полностью соответствует структуре других членов группы миксита. Позиция А занята Са и Y и образует 9-вершинник с расстояниями А—О = 2.43–2.57 Å. Поскольку прямая локализация атомов водорода оказалась невозможной, ученые сделали вывод о разупорядоченном распределении водородных связей вдоль оси с.

Петерсит-(Ce) найден в Аризоне (США) в виде радиальных агрегатов желтовато-зеленых игольчатых кристаллов в ассоциации с малахитом, хлоритом, биотитом, кварцем, альбитом, ортоклазом и халькопиритом (рис.3). Этот редкий минерал вторичного происхождения образовался в результате выветривания гранитных пород. Профессор А.Рое передал образец в радиоизотопную лабораторию Университета Северной Каролины [12]. В химической формуле петерсита-(Ce) оказался целый набор редкоземельных элементов при доминировании церия: $\text{Cu}_{6.05}(\text{Ce}_{0.18}\text{Y}_{0.16}\text{La}_{0.12}\text{Nd}_{0.09}\text{Gd}_{0.03}\text{Pr}_{0.02}\text{Dy}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ca}_{0.42})_{\Sigma 1.04}[(\text{PO}_4)_{2.54}(\text{SiO}_4)_{0.14}(\text{PO}_3\text{OH})_{0.32}(\text{OH})_6] \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$.

Минералы этой группы, как правило, очень мелкие и имеют форму тонких иголочек, что затрудняет их структурное исследование. Однако рентгеноструктурным анализом в петерсита-(Ce) удалось локализовать позиции не только каркасных атомов и А-катионов (рис.4), но и разупорядоченные позиции трех молекул воды в каналах. Термогравиметрический анализ показал, что минерал теряет примерно три молекулы воды при температуре 373 К. При этом стабильность структуры сохраняется, но потеря ОН-групп при 523 К приводит к ее разрушению.

Агардитовая автономия

Семейство *агардита* относится к подгруппе миксита и составляет больше половины ее членов. Их общая формула — $\text{REECu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Агардиты — наиболее широко распространенные минералы группы, характерные для зоны окисления многих месторождений. В их составе редкоземельные элементы (+Y) преобладают над другими А-катионами. Агардит назван в честь Ж.Агарда — французского геолога из Орлеана. Кроме плюмбоагардита из Южного Шварцвальда [9] известны еще три представителя подгруппы с различными редкоземельными элементами (+Y): *агардит*-(Y) из рудника Джоте (Чили) [8, 18] (рис.5), *агардит*-(La) из рудника Лавриона (Греция) [4] и *агардит*-(Ce) из Шварцвальда (Германия) [2]. Были изучены и некоторые синтетические агардиты [23]. При однотипности структур этих минералов и одинаковых координационных числах крупных А-катионов от



Рис.5. Агрегаты игольчатых кристаллов агардита-(Y) из зоны окисления медного рудника Джоте в Чили [8].

их размеров зависят размеры ячеек (см. табл.): от минимального значения параметра $a = 13.51 \text{ \AA}$ в агардите-(Y) (ионный радиус Y = 1.07 \AA) до максимального $a = 13.70 \text{ \AA}$ в агардите-(La) (ионный радиус La = 1.22 \AA). И конечно, самая большая ячейка — у плумбоагардита ($a = 13.77 \text{ \AA}$ при ионном радиусе Pb = 1.36 \AA).

Еще один минерал — агардит-(Nd) — наши коллеги из Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова с соавторами изучили на образце из известного древнего рудника Иларион в греческой провинции Лаврион [7]. Минерал содержал редкие земли с доминированием неодима и оказался не таким уж и редким — агардиты с преобладанием неодима описывались несколько раз на образцах из месторождений разных стран: Германии (Шварцвальд), Болгарии, США (штат Невада), Австралии (Новый Южный Уэльс и Западная Австралия). Однако эти минералы детально не изучались и не были одобрены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК). Официально агардит-(Nd) в списке названий минералов числился в статусе «N = опубликован без утверждения КНМНК». Теперь этот «old new» минерал приобрел статус минерального вида [7]. Он хранится под регистрационным номером 4020/1 в Минералогическом музее имени А.Е.Ферсмана РАН в Москве.

Агардит-(Nd) встречается в виде очень тонких (толщиной с волос) прозрачных голубовато-зеленых кристалликов длиной до 0.5 мм, которые находятся в пустотах пород в зоне их окисления в ассоциации с цинколиверитом, азурином, малахитом и кальцитом. Обычно такие кристаллики объ-

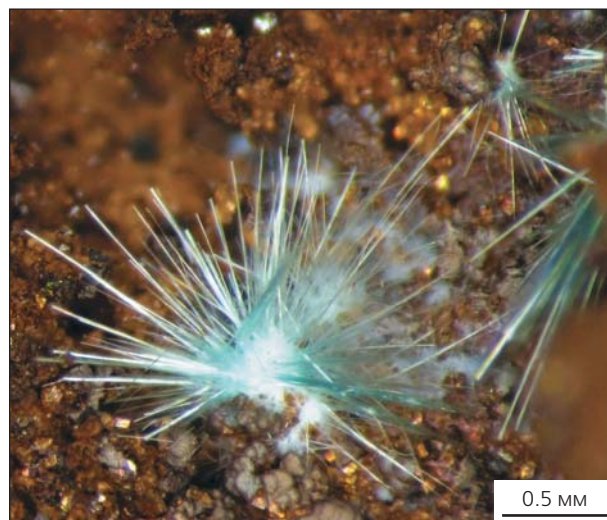


Рис.6. Радиальный кластер диаметром 1.5 мм. В центре — кристаллы залесиита, по периферии — агардита-(Nd) [7].

единяются с агардитом-(Y) и агардитом-(La) в пучки или радиально-лучистые агрегаты диаметром до 2 мм с залесиитом в центре (рис.6). Иногда они образуют краевые зоны в иголочках залесиита. Нередко наблюдается постепенный переход химического состава между этими минералами. В состав агардита-(Nd) входят восемь редкоземельных элементов, среди которых доминирует неодим: $\text{H}_{0.62}[(\text{Nd}_{0.19}\text{La}_{0.14}\text{Y}_{0.12}\text{Pr}_{0.05}\text{Gd}_{0.02}\text{Ce}_{0.02}\text{Sm}_{0.02}\text{Dy}_{0.02})\text{Ca}_{0.39}](\text{Cu}_{5.49}\text{Zn}_{0.44})(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Агардит-(Ce)

Агардит-(Ce) был найден в долине Святой Катерины (Италия) в ассоциации с арсениосидеритом и скородитом [24]. Помимо Ce, в его составе обнаружен и Ca. Но даже при частичной замене трехвалентных редкоземельных атомов двухвалентным кальцием возникает дисбаланс зарядов. Ряд исследователей предложили схему изоморфных замещений в Ca-содержащих членах группы миксита: $\text{REE}^{3+} + \text{TO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HTO}_4$ ($T = \text{As, P}$) [11, 14, 15]. Однако эта схема не находила подтверждения в системе водородных связей. Рентгеноструктурное исследование минералов группы миксита связано с большими трудностями, а прямая локализация и уточнение атомов водорода проблематичны, особенно в случае их разупорядоченности и неполной заселенности позиций.

Один из наших соавторов — немецкий ученый С.Мёкель — на руднике Клара (Шварцвальд) нашел агрегаты зеленых игольчатых кристаллов агардита-(Ce) длиной 1.5 мм и толщиной 0.04 мм в ассоциации с кварцем и бариофармакосидеритом

и предложил нам его изучить, чтобы разобраться с водородными связями [3]. Мы исследовали образец комплексом методов: ИК-спектроскопией, микронным и рентгеноструктурным анализами. ИК-спектры агардита-(Ce) и агардита-(Nd) оказались схожими, и полосы в пределах 2000–3000 см⁻¹, которые могли бы соответствовать О–Н-колебаниям группы [HAsO₄]²⁻ на них не обнаружались [25]. Особенность ИК-спектров агардита-(Ce) и агардита-(Nd) — присутствие многочисленных слабых полос в диапазоне 1090–1560 см⁻¹ наряду со слабым пиком 1965–1968 см⁻¹, которые типичны для вибраций изолированного Н⁺-катиона [3, 24, 26].

Эмпирическая формула нашего образца, установленная микронным анализом, выглядит

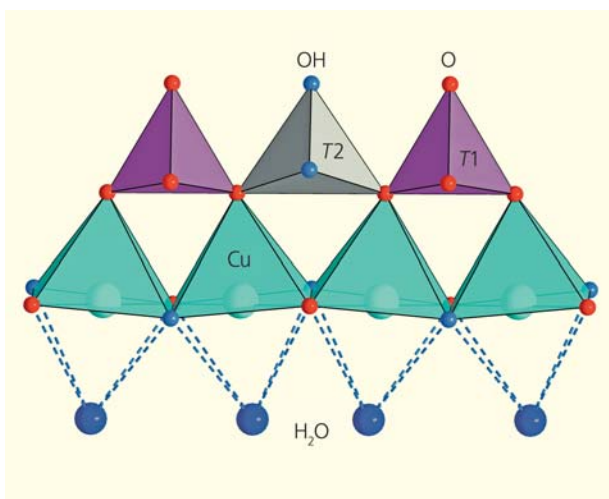


Рис.7. Цепочка из соединенных ребрами CuO₅-полиэдров и объединяющих их TO₄-тетраэдров в структуре агардита-(Ce). Пунктирные линии дополняют квадратные пирамиды CuO₃(OH)₂ до искаженных CuO₃(OH)₂(H₂O)-октаэдров.

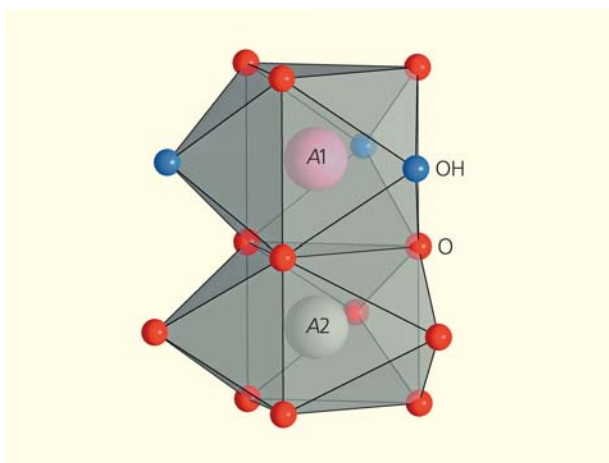


Рис.8. Координационное окружение A1- и дополнительного A2-катиона в структуре агардита-(Ce).

устрашающе: [(Ce_{0.32}La_{0.19}Nd_{0.15}Pr_{0.06}Gd_{0.04}Y_{0.04}Sm_{0.03}Eu_{0.02})_{Σ0.85}Ca_{0.2}Sr_{0.06}]_{Σ1.11}(Cu_{5.74}Fe³⁺_{0.16}Mn²⁺_{0.02})_{Σ5.92}[(AsO₄)_{2.89}(PO₄)_{0.04}(SiO₄)_{0.04}(SbO₄)_{0.03}]_{Σ3}(OH)_{5.97}O_{0.03}·3H₂O. Дифракционный эксперимент удалось получить на монокристалльном дифрактометре Bruker SMART APEX II (MoKα-излучение), оснащенном CCD-детектором. Параметры гексагональной ячейки — $a = 13.598(6)$ Å, $c = 5.954(3)$ Å, $V = 953.5(2)$ Å³; пространственная группа $P6_3/m$. Координаты атомов каркаса, опубликованные в работе Гесса [6], использованы нами в качестве исходных, а внутрикаркасные, слабозаселенные позиции и позиции дополнительных атомов и атомов водорода локализованы на разностном синтезе электронной плотности. Структура уточнена по программе JANA 2006 до R-фактора достоверности 3.87%.

Кристаллохимическая формула ($Z = 2$) агардита-(Ce) — $A^1(Ce_{0.82}Ca_{0.14}Sr_{0.04})_{\Sigma 1}A^2(Ca_{0.03}Ce_{0.02})_{\Sigma 0.05}[Cu_{5.75}(Fe^{3+}, Mn)_{0.2}]_{\Sigma 5.95}[T^1(AsO_4)_{2.96}T^2(SbO_4)_{0.04}]_{\Sigma 3}(OH)_{5.96}O_{0.04} \cdot 3H_2O$. В тетраэдре AsO₄ средние расстояния As—O = 1.694 Å, а CuO₅-пирамида с расстояниями Cu—O = 1.924(5)–2.299(1) Å достраивается до октаэдра с учетом молекул воды, удаленных на расстояние 2.602(16) Å (рис.7). В центре AO₆(OH)₃-полиэдра A-позиция занята преимущественно редкоземельными атомами с примесью Ca и небольшого количества Sr (средние расстояния A1—O = 2.513 Å). На оси третьего порядка мы локализовали дополнительную позицию A2, которая заселена небольшим количеством Ca и Ce (рис.8). Она образует полиэдр с расстоянием A2—O = 2.309 Å. Кроме того, была найдена дополнительная позиция T2 в тетраэдре со средним расстоянием T2—O = 1.81 Å, которая занята небольшим количеством атомов Sb. В структуре микситов она фиксируется впервые (см. рис.7).

Данные, основанные на результатах ИК-спектроскопии и прямой локализации атомов водорода, подтвердили предположения Милетича о частично разупорядоченном характере водородных связей [2]. Но мы на этом не остановились. Анализ разностного синтеза электронной плотности показал наличие слабого максимума между двумя OH-группами соседних Cu-полиэдров, который был отождествлен с атомом водорода. Он находится на одинаковом расстоянии (≈ 1.44 Å) от обоих атомов кислорода, что свидетельствует о наличии симметричной водородной связи (рис.9).

Антимонаты — соединения ASbO₃ (A = Na, K) — известны как синтетические соединения, а природный минерал с анионом SbO₄³⁻ в качестве доминирующего компонента до сих пор не обнаружен. Однако имеются несколько природных арсенатов, содержащих этот анион в качестве примесного компонен-

та. Один из них — ауриакусит $\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^{2+}(\text{AsO}_4, \text{SbO}_4)\text{O}$ из группы оливина, где присутствие аниона SbO_4^{3-} подтверждено рентгеноструктурным анализом [27]. В нашем образце наличие данного аниона, частично замещающего AsO_4^{3-} , также доказывается рентгеноструктурным анализом [3].

Еще одна интересная особенность агардита-(Ce) — образование соосных эпитактических сростков с потенциально новым минералом — Sb-аналогом ауриакусита (ASbA): $\text{Ca}_{0.06}\text{Ce}_{0.04}\text{Fe}^{3+}_{1.06}\text{Cu}_{0.89}[(\text{SbO}_4)_{0.58}(\text{AsO}_4)_{0.38}(\text{SiO}_4)_{0.04}]_{\text{S1}}\text{O}_{1.12}$. Очень тонкие коричневые кристаллы этого минерала образуют пленку на поверхности кристалла агардита. Ауриакусит — ромбический минерал, в котором параметр $c = 5.9501(5)$ Å практически полностью совпадает с параметром $c = 5.954(3)$ Å агардита-(Ce). Близкие значения c -параметров и послужили причиной срастания минерала ASbA с упрощенной формулой $\text{Fe}^{3+}\text{Cu}(\text{SbO}_4, \text{AsO}_4)\text{O}$ и агардита-(Ce) $\text{CeCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

К сожалению, малое количество ASbA не позволило нам детально изучить этот минерал и представить в КНМНК для утверждения его в статусе нового минерального вида.

Таким образом, находки Ca-содержащих образцов агардитовой серии в Лаврионе [7] и Шварцвальде [3] позволили получить прецизионные ИК-спектры и полные рентгеноструктурные дан-

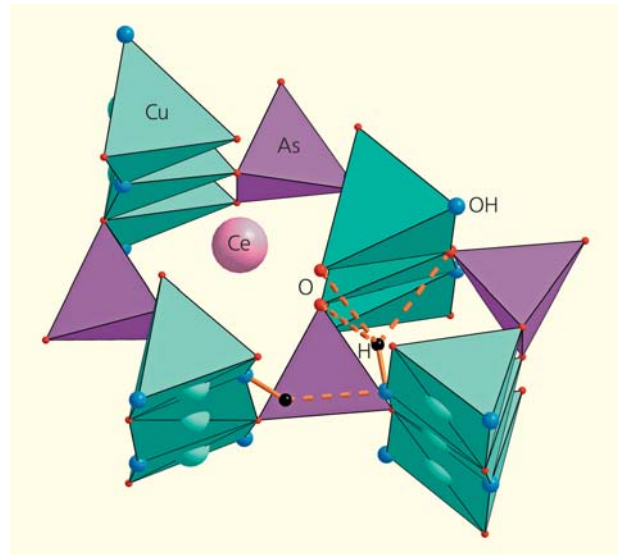


Рис.9. Водородные связи в структуре агардита-(Ce).

ные, включая локализацию всех атомов водорода в структуре агардита-(Ce), выполненную для агардитов (и других минералов группы миксита) впервые. Детальное исследование системы водородных связей не подтвердило присутствие OH-групп в As-тетраэдре, но доказало присутствие H^+ -катионов, которые не образуют сильных ковалентных связей с атомами кислорода. ■

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части рентгеноструктурного анализа и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-12005) в части кристаллохимического анализа минералов группы миксита. В работе использовалось оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература / References

1. Walenta K., Theye T. Agardit-(Ce) von der Grube Clara im mittleren Schwarzwald. Aufschluss. 2004; 55: 17–23.
2. Miletich R., Zemann J., Nowak M. Reversible hydration in synthetic mixite, $\text{BiCu}_6(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 3$): Hydration kinetics and crystal chemistry. Physics and Chemistry of Minerals. 1997; 24: 411–422.
3. Aksenov S.M., Chukanov N.V., Göttlicher J., Möckel S., Varlamov D., Van K.V., Rastsvetaeva R.K. New insights into the crystal chemistry of agardite-(Ce): refinement of the crystal structure, hydrogen bonding, and epitaxial intergrowths with the Sb analogue of auriacusite. Phys. Chem. Minerals. 2018; 45: 39–50.
4. Fehr T., Hochleitner R. Agardit-La: Ein neues Mineral von Lavrion, Griechenland. Lapis. 1984; 1: 22–37.
5. Kunov A.Y., Nakov R.A., Stanchev C.D. First agardite-(Y), -(Nd), -(La) find in Bulgaria. Neu. Jb. Mineral., Mh. 2002; 107–116.
6. Hess H. Die Kristallstruktur des Chlorotils, $\text{SECu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SE = seltene Erdmetalle). Neu. Jb. Mineral., Mh. 1983; 385–392.
7. Pekov I.V., Chukanov N.V., Zadov A.E. et al. Agardite-(Nd), $\text{NdCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, from the Hilarion Mine, Lavrion, Greece: mineral description and chemical relations with other members of the agardite—zalesite solid-solution system. J. of Geosciences. 2011; 57: 249–255.
8. Morrison S.M., Domanic K.J., Origlieri M.J., Downs T. Agardite-(Y), $\text{Cu}_6^{2+}\text{Y}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Acta Crystallographica. 2013; E 69: i61–i62.
9. Walenta K., Theye T. Plumboagardite, a new mineral of the mixite group from an occurrence in the Southern Black Forest. Neu. Jb. Mineral., Abh. 2005; 181: 219–224.
10. Wise W.S. Parnauite and goudeyite, two new copper arsenate minerals from the Majuba Hill Mine, Pershing County, Nevada. American Mineralogist. 1978; 63: 704–708.

11. *Sejkora J., Řídkošil T., Šrein V.* Zálesíite, a new mineral of the mixite group, from Zálesí, Rychlebské hory Mts, Czech Republic. *Neu. Jb. Mineral., Abh.* 1999; 175: 105–124.
12. *Morrison Sh.M., Domanik K.J., Yang H., Downs R.T.* Petersite-(Ce), $\text{Cu}_6^2\text{Ce}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mixite group mineral from Yavapai county, Arizona, USA. *The Canadian Mineralogist.* 2016; 54: 1505–1511.
13. *Peacor D.R., Dunn P.J.* Petersite, a REE and phosphate analog of mixite. *American Mineralogist.* 1982; 67: 1039–1042.
14. *Sejkora J., Novotny P., Novak M. et al.* Calciopetersite from Domašov nad Bystrich, Northern Moravia, Czech Republic, a new mineral species of the mixite group. *Canadian Mineralogist.* 2005; 43: 1393–1400.
15. *Aruga A., Nakai I.* Structure of the Ca-rich agardite, $(\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{6.19}[(\text{AsO}_4)_{2.24}(\text{HAsO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* 1985; C41: 161–163.
16. *Schrauf A.* Ueber Arsenate von Joachimsthal. 1. Mixit, ein neues Kupferwismuthhydroarsenat. *Z. Krystallogr. Mineral.* 1880; 4: 277–281.
17. *Walenta K.* Chlorotil und Mixit. *Neu. Jb. Mineral., Mh.* 1960; 223–236.
18. *Dietrich J.-E., Orliac M., Permingeat F.* Lagardite, une nouvelle espèce minérale, et la problème du chlorotile. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 1969; 92: 420–434.
19. *Olmi F., Sabelli C., Trosti Ferroni R.* A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). *Neu. Jb. Mineral., Mh.* 1991; 487–499.
20. *Kolitsch U.* Das Ca-analogon von Petersit und einige weitere neufunde aus dem sächsisch-böhmisches Erzgebirge und dem Vogtland. *Mineralien Welt.* 1997; 8: 17–20.
21. *Walenta K.* Mineralien der Mixitgruppe aus dem Schwarzwald. *Erzgräber.* 2003; 17: 46–51.
22. *Biagioni C., Bonaccorsi E., Orlandi P.* Occurrence and crystal structure of calciopetersite from Monte Beni (Firenzuola, Florence, Tuscany, Italy). *Atti Soc. Tosc. Sci. nat. Mem.* 2011; 116: 17–22.
23. *Weier M.L., Leverett P.* Studies of natural and synthetic agardites. *Neu. Jb. Mineral., Abh.* 2005; 181: 11–19.
24. *Senesi F., Sabelli C.* Gli arseniati degli antichi scavi di Valle S. Caterina (Campiglia Marittima). *Rivista Mineralogica Italiana.* 1999; 1: 51–55.
25. *Chukanov N.V., Chervonnyi A.D.* Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Heidelberg, 2016.
26. *Чуканов Н.В., Пеков И.В.* Инфракрасная спектроскопия кислых солей. I. Минералы класса силикатов. *Записки РМО.* 2012; 141(3): 129–143. [*Chukanov N.V., Pekov I.V.* Infrared spectroscopy of acid salts. I. Minerals of the class of silicates. *Zapiski RMO (Proc. Russ. Miner. Soc.).* 2012; 141(3): 129–143. (In Russ.).]
27. *Mills S.J., Kampf A.R., Poirier G. et al.* Auriacusite, $\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{AsO}_4\text{O}$, the first M^{3+} member of the olivenite group, from the Black Pine mine, Montana, USA. *Mineral. Petrol.* 2010; 99: 113–120.

Mixites and petersites: New Data on the Structure of Agardite-(Ce)

R.K.Rastsvetaeva¹, S.M.Aksenov¹

¹Shubnikov Institute of Crystallography, RAS (Moscow, Russia)

Arsenates and phosphates are rare although challenging minerals of the mixite group. Their general formula is $\text{ACu}_6(\text{TO}_4)_{3-x}(\text{TO}_3\text{OH})_x(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, where $A = \text{REE}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Bi}^{3+}, \text{Al}$; $T = \text{As}^{5+}, \text{P}^{5+}$; $x = 0-1$, hexagonal cell parameters $a \approx 13.5 \text{ \AA}$, $c \approx 6 \text{ \AA}$, $V \approx 900 \text{ \AA}^3$, and space group $P6_3/m$ or $P6_3$. There are two subgroups in accordance with chemical composition in T -sites: mixite ($T = \text{As}$) and petersite ($T = \text{P}$). Agardite-(Ce) $\text{CeCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from Clara Mine, Schwarzwald, Germany, has been investigated. Unit-cell parameters of agardite-(Ce) are: $a = 13.598(6) \text{ \AA}$, $c = 5.954(3) \text{ \AA}$; $V = 953.5(2) \text{ \AA}^3$; space group $P6_3/m$. The structure has been specified and refined to final $R = 3.87\%$ for 786 $I > 3\sigma(I)$. For the first time in the structure of minerals of mixite group hydrogen atoms have been localized and hydrogen bonding has been characterized.

Keywords: mixite group, agardite-(Ce), crystal structure, hydrogen bonding.