## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

#### **DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В САМПЛЕИТЕ**

© 2023 г. Д. чл. Т. Л. Паникоровский<sup>1, 2, \*</sup>, д. чл. В. Н. Яковенчук<sup>1</sup>, д. чл. Я. А. Пахомовский<sup>1</sup>, Н. Г. Коноплёва<sup>1</sup>, д. чл. Г. Ю. Иванюк<sup>1</sup>, А. А. Антонов<sup>1</sup>, В. В. Шиловских<sup>3</sup>, д. чл. С. В. Кривовичев<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184200 Россия <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр "Геомодель", Ульяновская ул., 1, Санкт-Петербург, 1198504 Россия

\*e-mail: taras.panikorovskii@ksc.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023 г. После доработки 03.07.2023 г. Принята к публикации 18.08.2023 г.

В статье приводится кристаллохимическое описание второй находки  $P_{2_1}/n$  модификации самплеита NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl·5H<sub>2</sub>O, сделанной на Кестёрском оловорудном месторождении. Образование минерала генетически связано с низкотемпературными процессами окисления первичных сульфидов меди, цинка и олова, а также с формированием более поздних Cu-, Zn-фосфатов, таких как батагаит, епифановит и сергейсмирновит. С помощью DFT-метода произведен расчет положений атомов водорода в структуре самплеита. В качестве оценки достоверности теоретических расчетов проведено сравнение реального и теоретического ИК-спектров. Самплеит образовался на стадии гидротермального изменения сульфидных минералов Sn, Cu и Zn и сосуществовал с епифановитом NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[AsO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O, который, несомненно, является более поздним, но имеет меньшую сложность ( $I_{G,total}$ ), 474.24, чем самплеит 933.32 (бит/яч).

*Ключевые слова:* самплеит, кристаллическая структура, фосфат-арсенат меди, Кестёрское месторождение, водородная связь, DFT-моделирование **DOI:** 10.31857/S0869605523050052, **EDN:** RXNCFN

#### введение

Арсенаты, фосфаты и арсенат-фосфаты двухвалентной меди, в основе которых лежат гетерополиэдрические слои лавендуланового типа, образованные Си $\phi_5$ -пятивершинниками ( $\phi = O$ , Cl, H<sub>2</sub>O) и  $TO_4$ -тетраэдрами (T = P, As), отличаются значительным структурным и химическим разнообразием (Зубкова, 2012). Интерес к этим соединениям с точки зрения материаловедения связан с магнитными свойствами катионов Cu<sup>2+</sup>, входящих в кластеры [Cu<sub>4</sub>O( $TO_4$ )<sub>4</sub>] (Lebernegg et al., 2013; Yang et al., 2016). Различные способы соединения подобных слоев ведут к возникновению структур с различной симметрией, например,  $P2_1/n$  для зденекита (Зубкова и др., 2003) и I4/mmm для манертита (Pushcharovsky et al., 2004). Для кристаллохимии минералов группы лавендулана характерны значительные вариации количества молекулярной воды (от 2-х в андиробертсите и кальциоандиробертсите до 7-ми в епифановите) с различной степенью разупорядочения катионов As<sup>5+</sup> в тетраэдрических позициях

Ссылка			Парам	иетры эле	ментарно	ой ячейки	1	
CODIKa	а	b	с	α	β	γ	симметрия	Ζ
Hurlbut, 1942	9.70	38.40	9.65	90	90	90	mmm	8
Giester et al., 2007	9.676	19.284	9.766	90	90.07	90	$P2_1/n$	4
Giester et al., 2007	9.695	9.673	19.739	90	102.61	90	$P2_{1}/c$	4
Данная работа	9.6956	19.1394	9.7295	90	90.01	90	$P2_{1}/n$	4

Таблица 1. Модификации и параметры элементарной ячейки самплеита Table 1. Modifications and unite-cell dimensions of sampleite

(Cooper, Hawthorne, 2000; Sarp, Černý, 2004; Яковенчук и др., 2017; Паникоровский и др., 2017).

Кестёрское оловорудное месторождение (Саха-Якутия, Россия) отличается богатой фосфатной минерализацией, в которой ранее были отмечены, в частности, аугелит, амблигонит, псевдомалахит, либетенит и бирюза (Кокунин, 2011). Недавние детальные исследования вторичных минералов, связанных с низкотемпературными процессами окисления первичных сульфидов меди, цинка и олова, привели к открытию новых минеральных видов — епифановита NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[AsO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (Яковенчук и др., 2017), батагаита CaZn<sub>2</sub>(Zn,Cu)<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>3</sub>(OH))<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (Yakovenchuk et al., 2018) и сергейсмирновита MgZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Яковенчук и др., 2022; Krivovichev et al., 2022) в тесной ассоциации с которыми постоянно присутствует самплеит NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl·5H<sub>2</sub>O (с той лишь разницей, что таблитчатые кристаллы зеленого епифановита и бесцветного батагаита нарастают преимущественно на As-содержащий псевдомалахит и самородную медь, а голубые пластинки самплеита, в основном, на фторапатит).

Самплеит представляет собой яркий пример полиморфного разнообразия минералов, содержащих кластеры [Cu<sub>4</sub>O(TO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]. На сегодняшний день описаны его моноклинная  $P2_1/n$  модификация (Giester et al., 2007) и ромбическая модификация (Hurlbut, 1942), элементарная ячейка которой является редуцированной ячейкой  $P2_1/c$  модификации (табл. 1). Следует отметить, что самплеит практически не образует качественных кристаллов (Giester et al., 2007), поэтому теоретические исследования водородных связей могут предоставить информацию о них с более высокой степенью точности, чем та, которая доступна из рентгеновских дифракционных измерений.

В данной работе уточнена кристаллическая структура  $P2_1/n$  модификации самплеита из Кестёрского месторождения и на ее основе с помощью расчетов методом теории функционала электронной плотности определены геометрические параметры водородных связей, а также температурные зависимости термодинамических потенциалов и изобарной теплоемкости, необходимые для расчетов фазовых равновесий в многокомпонентных химических системах. В качестве оценки достоверности теоретических расчетов проведено сравнение реального и теоретического инфракрасных (ИК) спектров.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Кестёрское тантало-оловорудное месторождение расположено в северо-восточной части Якутии, в гранодиоритах Арга-Ынных-Хайского массива (Павловский и др., 2015). Последние прорываются субвертикальным выполаживающимся вблизи поверхности телом аляскитов, по висячему контакту которого с гранодиоритами развивается штокверковая зона станнин-касситерит-содержащих грейзенов, существенно обогащенных аугелитом, лазулитом, фторапатитом, монацитом и другими фосфатами.



**Рис. 1.** Корка самплеита (1) на кристаллах и сферолитах псевдомалахита (2) с включениями самородной меди (3), нарастающих на фторапатит (4) и покрытых щеткой кристаллов епифановита (5). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

**Fig. 1.** The BSE image of sampleite crust (1) on pseudomalachite crystals/spherulites (2) with native copper inclusions (3) that growth on fluorapatite (4) and are incrusted by epifanovite (5).

Самплеит обнаружен в изометричном кварцево-фосфатном гнезде (около 5 м в диаметре) в грейзенизированных касситерит-содержащих гранодиоритах, образованном трещиноватым агрегатом светло-серого колломорфного фторапатита и молочнобелого кварца. В пустотах и трещинах на поверхность фторапатита нарастают сферолиты и кристаллы темно-зеленого псевдомалахита и голубого самплеита (до 0.5 мм), а также кластеры самородной меди и щетки либетенита, являющиеся, в свою очередь, подложкой для еще более низкотемпературных минералов, таких как арсенолит, батагаит и епифановит (рис. 1).

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав самплеита был определен в ресурсном центре "Геомодель" СПбГУ при помощи волнодисперсионной приставки INCA 500 к сканирующему электронному микроскопу Hitachi S-3400N, с силой тока на катоде 20–30 нА, ускоряющим напряжением 20 кВ и диаметром электронного пучка 5 мкм. Химический состав минерала (табл. 2), рассчитанный на As + P = 4 в программе MINAL (Dolivo-Dobrovolsky, 2016), соответствует следующей эмпирической формуле  $Ca_{1.02}(Na_{0.51}K_{0.09})_{\Sigma 0.60}(P_{3.28}As_{0.72})_{\Sigma 4.00} Cu_{4.64}O_{15.04}Cl_{0.84}·4.5H_2O.$ 

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Монокристалл самплеита размерами  $0.12 \times 0.07 \times 0.02$  мм<sup>3</sup> был закреплен на полимерной петле при помощи криомасла паратон-*n*. Более полусферы трехмерных рентген-дифракционных данных с разрешением 0.71 Å было собрано с использованием

Компонент	1	2	3	4	5	Среднее
CaO	6.69	6.49	6.81	6.46	6.76	6.64
Na <sub>2</sub> O	2.12	1.80	1.87	1.75	1.63	1.83
K <sub>2</sub> O	0.55	0.56	0.45	0.50	0.47	0.51
$P_2O_5$	28.65	26.67	28.00	24.49	27.41	27.04
Cl	3.81	3.55	3.22	3.28	3.44	3.46
CuO	43.64	41.90	42.85	42.54	43.31	42.85
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.09	8.50	8.88	11.18	9.47	9.62
$H_2O^*$						9.43
Сумма						101.38
		Коэфф	рициенты в фо	ормуле		1
Ca <sup>2+</sup>	0.97	1.03	1.03	1.04	1.03	1.02
Na <sup>+</sup>	0.56	0.52	0.51	0.51	0.45	0.51
K <sup>+</sup>	0.10	0.11	0.08	0.10	0.08	0.09
P <sup>5+</sup>	3.29	3.34	3.34	3.12	3.30	3.28
Cl <sup>-</sup>	0.87	0.89	0.77	0.84	0.83	0.84
Cu <sup>2+</sup>	4.46	4.69	4.57	4.84	4.65	4.64
As <sup>5+</sup>	0.71	0.66	0.66	0.88	0.70	0.72
H <sub>2</sub> O*						4.50

**Таблица 2.** Химический состав самплеита из Кёстерского месторождения **Table 2.** Chemical composition of sampleite from the Kester deposit

Примечание. \* Для H<sub>2</sub>O даны расчетные содержания в соответствии с данными о кристаллической структуре.

монокристального дифрактометра Agilent Technologies SuperNova. После интегрирования данных была введена поправка на поглощение, определенная эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK в программном комплексе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2012). Использованная для рентгеноструктурного анализа пластинка самплеита, как и все остальные изученные кристаллы, демонстрировала волнистое погасание в поляризационном свете, что характерно для двойников минералов этого класса (Giester et al., 2007: Zubkova et al., 2003). В связи с этим, качество уточнения кристаллической структуры далеко от совершенства, однако полученные результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) находятся в хорошем согласии с литературными источниками, данными химического анализа и ИК-спектроскопии, а также с локальным балансом валентностей. Для определения модели структуры и дальнейшего ее уточнения использовался комплекс программ SHELX (Sheldrick, 2008). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры самплеита приведены в табл. 3, координаты атомов, заселенность и параметры атомных смещений — в табл. 4, избранные межатомные расстояния — в табл. 5. Расчет локального баланса валентности приведен в табл. 6.

Массив полученных данных был проинтегрирован в тетрагональной ячейке, однако все попытки уточнить структуру закончились неудачей. Поэтому структура была уточнена в пространственной группе  $P2_1/n$  до фактора сходимости  $R_1 = 0.18$ , а использование матрицы двойникования [-100/0-10/001] (соотношение компонент двойников 17:83) позволило понизить фактор сходимости до значения  $R_1 = 0.12$  (нельзя, однако, исключить присутствие дополнительных элементов двойникования).

Температура, К	293(2)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
a, Å	9.6956(4)
<i>b</i> , Å	19.1394(14)
<i>c</i> , Å	9.7295(10)
$\alpha = \gamma (^{\circ})$	90
β(°)	90.01(1)
Объем, Å <sup>3</sup>	1805.5(2)
Ζ	4
$ρ_{calc}$ , $γ/cm^3$	3.235
μ, мм <sup>-1</sup>	7.156
F(000)	1687.0
Размер кристаллов, мм <sup>3</sup>	$0.12\times0.07\times0.02$
Излучение	$MoK\alpha (\lambda = 0.71073)$
интервал углов 2Ѳ (°)	6.302-54.982
Интервалы индексов ( <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> )	$-12 \le h \le 8, -22 \le k \le 24, -11 \le l \le 8$
Количество рефлексов	5677
Число независимых рефлексов	3038 [ $R_{\text{int}} = 0.0838$ , $R_{\text{sigma}} = 0.1182$ ]
Число уточняемых параметров	303
Фактор формы, S	1.044
Индексы сходимости	$R_1 = 0.1262, wR_2 = 0.2999$
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}, (e \text{\AA}^{-3})$	3.87/-4.64

Таблица З.	Кристаллограф	фические даннь	ие и параметры	і уточнения к	ристаллической	структуры
самплеита						

Table 3. Crystallographic data and crystal-structure refinement parameters for sampleite

Фундаментальный строительный блок, лежащий в основе минералов группы самплеита, включает пять независимых позиций Cu<sup>2+</sup>, четыре из которых (Cu1,2,3,4) образуют тетрамер [Cu<sub>4</sub>O<sub>13</sub>] (рис. 2, *a*), объединенный по общим вершинам с тетрагональной пирамидой CuO<sub>5</sub> посредством PO<sub>4</sub>-тетраэдров. Позиции Cu1-4, в первом приближении, имеют квадратную координацию со средней длиной (Cu–O) связей в пределах 1.949–1.957 Å; при этом они имеют общую вершину, в которой расположен атом Cl (рис. 2, *b*). Расстояние (Cu–Cl) в каждом рассматриваемом Cu $\varphi_5$ -полиэдре удлинено по сравнению с расстояниями (Cu–O) и лежит в пределах 2.637–2.746 Å. Расчет локального баланса валентностей показал значения 1.90–1.93 валентных единиц (в. е.) без учета позиции Cl и 2.03–2.10 в. е. с учетом связей Cu–Cl.

В кристаллической структуре самплеита присутствуют четыре независимых позиции фосфора, все с небольшой примесью  $As^{5+}$ , что подтверждается немного увеличенной длиной  $\langle P-O \rangle$  связи 1.543—1.548 Å по сравнению со средней длиной 1.537 Å P–O связи в фосфатах (Krivovichev, 2009). Суммы валентностей связей для позиций P1-4 находятся в пределах 4.66—4.72 в. е., в расчете на заселенность этих позиций исключительно атомами фосфора, что, с учетом небольшой доли примесного  $As^{5+}$ , хорошо коррелирует со структурными данными.

Позиция натрия Na1 в структуре самплеита (рис. 2, в) имеет тригонально-призматическую позицию, будучи частично связанной с атомами кислорода фосфатных

**Таблица 4.** Координаты атомов, заселенности позиций и параметры атомных смещений (Å<sup>2</sup>) атомов в кристаллической структуре самплеита

Table 4. A	Atomic coordina	ates, occupancies	and disj	placement	parameters	(A <sup>-</sup> ) 11	i the crysta	l structure	of
sampleite	:								

Атом	x	У	z	$U_{ m eq}$	Заселенность
Cul	0.7146(2)	0.21651(10)	0.1314(3)	0.0188(7)	Cu
Cu2	0.4820(2)	0.21979(10)	0.3577(3)	0.0179(7)	Cu
Cu3	0.9483(2)	0.21199(10)	0.3579(3)	0.0173(6)	Cu
Cu4	0.7127(2)	0.21240(11)	0.5848(3)	0.0179(7)	Cu
Cu5	0.2129(2)	0.09244(10)	-0.1430(3)	0.0192(6)	Cu
P1	0.4180(4)	0.1605(2)	0.6484(7)	0.0210(19)	P <sub>0.942(16)</sub> As <sub>0.058(16)</sub>
P2	0.4198(4)	0.1642(2)	0.0649(7)	0.0203(19)	P <sub>0.953(17)</sub> As <sub>0.047(17)</sub>
P3	1.0091(4)	0.1576(2)	0.0664(6)	0.0133(18)	P <sub>0.966(16)</sub> As <sub>0.034(16)</sub>
P4	1.0058(4)	0.15436(19)	0.6508(6)	0.0156(15)	P <sub>0.881(15)</sub> As <sub>0.119(15)</sub>
Cal	0.2267(4)	0.09370(17)	0.3583(6)	0.0227(10)	Ca
Na1	0.7093(7)	0.1032(4)	0.8593(11)	0.0298(19)	Na
01	0.3488(13)	0.0958(7)	0.7097(17)	0.021(3)	0
O2	0.3628(14)	0.2290(7)	0.7192(18)	0.026(4)	0
O3	0.5734(12)	0.1570(6)	0.6776(17)	0.020(4)	0
O4	0.3839(13)	0.1644(6)	0.4927(18)	0.022(3)	0
O5	0.3848(12)	0.1663(6)	0.2206(17)	0.016(3)	0
O6	0.3597(13)	0.2326(6)	0.0022(16)	0.017(3)	0
<b>O</b> 7	0.3527(13)	0.1008(6)	-0.0004(17)	0.020(3)	0
O8	0.5766(13)	0.1636(7)	0.0367(17)	0.021(3)	0
09	0.8505(13)	0.1579(7)	0.0429(16)	0.018(3)	0
O10	1.0693(13)	0.2257(6)	0.0045(17)	0.016(3)	0
O11	1.0692(13)	0.0923(6)	-0.004(2)	0.029(4)	0
O12	1.0450(14)	0.1577(6)	0.2197(19)	0.024(4)	0
013	1.0449(12)	0.1552(6)	0.4977(18)	0.021(4)	0
O14	0.8490(13)	0.1544(6)	0.6738(18)	0.026(4)	0
O15	1.0696(14)	0.2220(6)	0.715(2)	0.028(4)	0
O16	1.0670(13)	0.0882(7)	0.7175(18)	0.026(4)	0
O17	0.8530(13)	-0.0020(7)	0.8028(18)	0.029(4)	H <sub>2</sub> O
O18	0.539(3)	0.0169(14)	0.885(5)	0.049(13)	H <sub>2</sub> O <sub>0.5</sub>
O19	0.2413(15)	-0.0262(7)	-0.131(2)	0.046(5)	H <sub>2</sub> O
O20	0.1605(15)	0.0038(8)	0.509(2)	0.042(5)	H <sub>2</sub> O
O21	0.4370(15)	0.0240(8)	0.357(3)	0.050(5)	H <sub>2</sub> O
Cl1	0.7062(4)	0.1376(2)	0.3573(7)	0.0255(11)	Cl

групп (O3, O8, O9, O14), а частично – с молекулами воды межслоевого пространства (O17, O18). Позиция кальция координирована семью атомами кислорода со средней длиной связи (Ca–O), равной 2.457 Å. Суммы валентностей связей Na1–O и Ca1–O составили 1.06 и 1.88 в. е. соответственно.

В общем виде кристаллическую структуру полиморфной модификации самплеита  $P2_1/n$  можно описать как состоящую из изображенных на рис. 2, *a* строительных бло-

	0		1		
Cu1–O2	1.971(14)	Cu4-O10	1.988(13)	P3-O10	1.549(13)
Cu1–O8	1.915(14)	Cu4-O14	1.931(14)	P3-O11	1.538(15)
Cu1-09	1.933(13)	Cu4–Cl1	2.637(7)	P3-O12	1.532(19)
Cu1-O15	2.007(15)	$\langle Cu4-\phi_4 \rangle$	1.951	$\langle P3-O \rangle$	1.543
Cu1–Cl1	2.668(7)	$\langle Cu4-\phi_5 \rangle$	2.088		
$\langle Cu1-\phi_4 \rangle$	1.957			P4-O13	1.537(18)
$\langle Cu1-\phi_5 \rangle$	2.099	Cu5–O1	1.948(15)	P4-014	1.537(13)
		Cu5–O7	1.946(16)	P4-O15	1.567(14)
Cu2–O4	1.937(15)	Cu5-O11	1.943(16)	P4-O16	1.541(15)
Cu2–O5	1.928(14)	Cu5-O16	1.962(17)	$\langle P4-O \rangle$	1.546
Cu2-O10	1.961(15)	Cu5-O19	2.291(14)		
Cu2-O15	1.970(16)	$\langle Cu5-\phi_4 \rangle$	1.950	Ca1–O4	2.422(15)
Cu2–Cl1	2.683(5)	$\langle Cu5-\phi_5 \rangle$	2.018	Ca1-O5	2.465(13)
$\langle Cu2-\phi_4 \rangle$	1.949			Ca1–O12	2.534(17)
$\langle Cu3-\phi_5 \rangle$	2.096	P1-O1	1.530(15)	Ca1–O13	2.516(14)
		P1-O2	1.574(15)	Ca1–O17	2.477(16)
Cu3–O2	1.946(16)	P1-O3	1.535(13)	Ca1–O20	2.352(18)
Cu3-O6	1.958(14)	P1-O4	1.552(19)	Ca1–O21	2.436(14)
Cu3-O12	1.941(15)	$\langle P1-O \rangle$	1.548	⟨Ca1−O⟩	2.457
Cu3-O13	1.977(15)				
Cu3–Cl1	2.746(5)	P2-O5	1.553(17)	Na1–O3	2.433(17)
$\langle Cu3-\phi_4 \rangle$	1.956	P206	1.558(13)	Na1–O8	2.443(17)
$\langle Cu3-\phi_5 \rangle$	2.114	P207	1.515(14)	Na1–O9	2.483(18)
		P2-O8	1.546(13)	Na1-O14	2.459(18)
Cu4–O3	1.940(13)	$\langle P2-O \rangle$	1.543	Na1–O17	2.510(15)
Cu4-06	1.946(13)			Na1-O18	2.35(3)
		P3O9	1.554(13)	$\langle Na1-O \rangle$	2.446

**Таблица 5.** Длины связей (Å) в кристаллической структуре самплеита **Table 5.** Selected bond lengths (Å) in the crystal structure of sampleite

ков, которые связываются общими вершинам  $PO_4$ -тетраэдров в слои, параллельные плоскости (010) (рис. 3). Такое строение минерала обусловливает наличие у его кристаллов весьма совершенной спайности по (010). В работе (Паникоровский и др., 2017) отмечается, что структурно-близки епифановит обладает каркасным строением с атомами натрия и кальция в пустотах, однако если представить структуру в катионном приближении, то отчетливо проявляется ее слоистый характер (рис. 2,  $\delta$ ). Кристаллохимическая формула самплеита, определенная по данным PCA, может быть записана как NaCaCu<sub>5</sub>[( $P_{0.93}$ As<sub>0.07</sub>)O<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Cl·4.5H<sub>2</sub>O.

#### ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный (ИК) спектр синтетического самплеита был получен на ИК Фурьеспектрометре Bruker Vertex 70 при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Самплеит был синтезирован по методике, описанной нами ранее (Антонов, 2019). Приготовление препарата проводилось стандартно путем прессования таблетки 2 мг

Table 6.	Bond-	valenc	se analy	vsis (in	valenc	e units	s) in the	e crysta	al struc	sture of	sampl	leite		-	-								
Атом	01	02	03	04	05	90	07	08	60	010	011 (	012	013 (	014	015	016	017	018	019	020	021	C	$\mathbf{\Sigma}$
Cu1		0.45						0.53	0.50					-	0.41							0.16	2.06
Cu2				0.50	0.51					0.47					0.46							0.16	2.09
Cu3		0.49				0.47					-	0.49 (	0.45									0.13	2.03
Cu4			0.49			0.49				0.43			<u> </u>	0.51								0.18	2.10
Cu5	0.48						0.49			)	.49					0.47			0.19				2.12
P1	1.22	1.08	1.21	1.15																			4.66
P2					1.15	1.13	1.27	1.17															4.72
P3									1.14	1.16	1.20	1.21											4.72
P4													1.20	1.20	1.11	1.19							4.69
Cal				0.29	0.26						-	0.22 (	0.23				0.25			0.35	0.28		1.88
Nal			0.18					0.18	0.16					0.17			0.15	0.23					1.06
Σ	1.70	2.02	1.88	1.94	1.92	2.09	1.76	1.87	1.81	2.06	69.1	1.92	1.87	1.87	1.97	1.65	0.40	0.23	0.19	0.35	0.28	0.63	
There is a second	*	Docord	0 0 1 1 0 10				0 00000 00	10100	000001001	Second M.	2	1 2	Ę	2 AIG	, 1001	,							

Таблица 6. Баланс валентных усилий (в валентных единицах, в. е.) в кристаллической структуре самплеита\*

90

Примечание. \* Рассчитано с использованием параметров валентностей связей из работы (Brese, O'Keefe, 1991).



**Рис. 2.** Элементы кристаллической структуры самплеита: строительный блок, образованный пирамидами  $\text{CuO}_5$  и четырьмя квадратами  $\text{CuO}_4$  и восемью тетраэдрами  $[\text{PO}_4]^{3-}$  (*a*), позиция хлора, координирующая тетрамер  $[\text{Cu}_4\text{O}_{13}]$ , (*б*) координационное окружение позиций Ca (*в*) и Na (*г*).

**Fig. 2.** Elements of the sampleite crystal structure: building block formed by five CuO<sub>5</sub> pyramids and eight  $[PO_4]^{3-}$  tetrahedra (*a*), arrangement of Cl site coordinated by  $[Cu_4O_{13}]$  groups (*b*), and coordination environments of Ca (*b*) and Na (*c*).

исследуемого вещества и 200 мг КВг. Обработка данных выполнена при помощи пакета программ OPUS.

ИК-спектр образца самплеита (рис. 4) содержит полосы поглощения при 395, 559, 626, 802, 964, 995, 1070, 1168, 1622, 2940, 3210, 3319, 3512 и 3572 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения при 395 см<sup>-1</sup> отнесена к колебаниям Cu–O в CuO<sub>4</sub> квадратах (Яковенчук и др., 2017). Полосы 559 и 626 см<sup>-1</sup> соответствуют асимметричным деформационным колебаниям  $v_4$  связи P–O. Полоса при 802 см<sup>-1</sup> соответствует либрационным модам колебаний молекул H<sub>2</sub>O (Frost et al., 2007). Наиболее интенсивные полосы при 964, 995, 1070 и 1168 см<sup>-1</sup> отнесены к асимметричным валентным колебаниям связей P–O в тетраэдрах PO<sub>4</sub>. Полоса при 1622 см<sup>-1</sup> была отнесена к деформационным колебани-ям H–O–H связей в молекулах H<sub>2</sub>O. Слабая полоса при 2940 см<sup>-1</sup>, плечо при 3210 см<sup>-1</sup>, а также полосы при 3319, 3512 и 3572 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям O–H связи в молекулах H<sub>2</sub>O (Frost et al., 2007).

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Геометрия основного состояния была найдена на базе теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) (Hohenberg et al., 1964; Kohn et al., 1965) с использованием обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзернхофа (PBE) (Perdew et al., 1996) и методом нормально-сохраняющих псевдопотенциалов для учета обмена и корреляции (Clark et al., 2005). Этот подход реализован в пакете квантовой химии CASTEP. Структура основного состояния (табл. 7) получена из исходной модели (табл. 5) с использованием итерационного алгоритма Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) (Pfrommer et al., 1997) в си-



**Рис. 3.** Проекция кристаллической структуры самплеита вдоль оси *a* (атомы молекул  $H_2O$  не показаны). **Fig. 3.** Projection of sampleite crystal structure  $H_2O$  sites are omitted for clarity.

стеме внутренних координат. Размерность сетки Монхорста-Пака ( $1 \times 2 \times 1$ ) и значение отсечки кинетической энергии (1099 эВ) (Francis et al., 1990) выбраны таким образом, чтобы модули разностей результатов трех итераций подряд не превышали  $2 \times 10^{-5}$  эВ/атом — для энергии, 0.05 эВ/ — для наибольшего значения силы взаимодействия между структурными единицами, 0.1 ГПа — для максимального напряжения, 0.002 Å — для максимального сдвига. Уточненные в результате DFT-моделирования параметры элементарной ячейки находятся в хорошем согласии с исходной структурной моделью: a = 9.6957; b = 19.1418; c = 9.8073 Å,  $\beta = 90.1883^\circ$ .

При расчете фононного спектра размерность k-сетки была изменена на 4 × 3 × 4, после чего из него по хорошо известным формулам статистической термодинамики найдены значения термодинамических потенциалов, теплоемкости и энтропии как функции температуры (рис. 5). Зонная структура найдена методом ультрамягких псевдопотенциалов в приближении идеальной КР, размерность сетки Монхорста-Пака  $7 \times 4 \times 7$  (50 неприводимых k-точек), отсечка кинетической энергии – 400 эВ.





Fig. 4. The calculated IR spectrum of sampleite with a given half-width of the line of 100 cm (*a*) and the experimental pattern for its synthetic analogue ( $\delta$ ).

Найденные температурные зависимости функций состояния на интервале 100—400 К с высокой точностью аппроксимируются следующими уравнениями:

$$\Delta_{\rm f} H^0({\rm NaCaCu}_5({\rm PO}_4)_4{\rm Cl}\cdot{\rm 5H}_2{\rm O}) = -0.0007\,T^2 - 0.2328\,T - 508.52, \quad R^2 = 0.9999,$$
  

$$\Delta_{\rm f} G^0({\rm NaCaCu}_5({\rm PO}_4)_4{\rm Cl}\cdot{\rm 5H}_2{\rm O}) = 0.0012\,T^2 - 0.121\,T - 533.07, \quad R^2 = 1.0000,$$
  

$$T\Delta_{\rm f} S^0({\rm NaCaCu}_5({\rm PO}_4)_4{\rm Cl}\cdot{\rm 5H}_2{\rm O}) = 0.0019\,T^2 + 0.2207\,T + 503.61, \quad R^2 = 0.9999,$$
  

$$\Delta C_{\rm p}^0({\rm NaCaCu}_5({\rm PO}_4)_4{\rm Cl}\cdot{\rm 5H}_2{\rm O}) = -0.0034\,T^2 + 3.1774\,T + 26.1, \quad R^2 = 0.9991.$$

На основе этих данных могут быть рассчитаны фазовые равновесия в химических системах, одной из компонентов которых является  $P2_1/n$  модификация самплеита.

#### ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Расчеты, приведенные в табл. 6, демонстрируют, что средняя суммарная валентность позиций атомов кислорода O17, O18, O19, O20 и O21 варьирует от 0.19 до 0.35 в. е., что позволяет с полной уверенностью отнести их к молекулам воды. При уточнении оптимизации геометрии водородных связей (для O17, O18, O19, O20 и O21) были зафиксированы расстояния O-H 1.00(2) Å, а также углы H-O-H связи 104.3(5)°. Координаты атомов H, определенные с помощью DFT-моделирования, приведены в табл. 7.

В кристаллической структуре самплеита комплексные электронейтральные слои с общей формулой NaCaCu<sub>5</sub>[(PO<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Cl объединены сложной системой водородных связей, общая схема которой приведена на рис. 4, *а*. Пятивершинная позиция Cu5 связана четырьмя короткими связями (1.94–1.96 Å) с мостиковыми атомами кислорода PO<sub>4</sub>-групп и одной длинной связью (2.29 Å) с молекулой H<sub>2</sub>O. Остальные молекулы H<sub>2</sub>O входят в координационную сферу позиций Ca1 и Na1.

**Таблица 7.** Координаты атомов и параметры атомных смещений ( $Å^2$ ) атомов в уточненной кристаллической структуре самплеита **Table 7.** Соординаtes of atoms and atomic displacement parameters ( $Å^2$ ) in the DET\_refined crystal structure

Table	7. Coordina	tes of atoms and	atomic displ	acement pai	rameters (A	1) in the D	FT-refined	crystal s	truc-
ture o	of sampleite								

Атом	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Na	0.31552	0.10366	0.65002	0.0112
Ca	0.79287	0.09274	0.13074	0.0043
Cu1	0.06804	0.20903	0.13395	0.0032
Cu2	0.53795	0.22001	0.13682	0.0033
Cu3	0.30303	0.21147	0.36558	0.0029
Cu4	0.30771	0.21618	-0.09092	0.0035
Cu5	0.80487	0.09357	0.63633	0.0033
P1	0.00688	0.15360	0.42475	0.0029
P2	0.01319	0.15860	0.83957	0.0025
P3	0.59784	0.16371	0.42959	0.0026
P4	0.60414	0.16679	0.84425	0.0023
01	-0.06024	0.08869	0.49129	0.0040
O2	-0.03187	0.15376	0.27023	0.0036
O3	0.16531	0.14863	0.45045	0.0105
O4	-0.05044	0.22275	0.49261	0.0059
05	-0.04227	0.09370	0.76331	0.0057
O6	0.17016	0.16123	0.81166	0.0056
O7	-0.02308	0.15103	0.99414	0.0041
O8	-0.05622	0.22762	0.78205	0.0028
O9	0.66539	0.09871	0.49471	0.0077
O10	0.44157	0.16076	0.46082	0.0068
O11	0.63447	0.16330	0.27491	0.0050
O12	0.65880	0.23288	0.49551	0.0031
O13	0.67683	0.10316	0.78295	0.0064
O14	0.44744	0.16278	0.81652	0.0061
O15	0.65816	0.23764	0.77784	0.0049
O16	0.64312	0.16971	0.99913	0.0037
C11	0.31450	0.13322	0.12528	0.0053
O17	0.84501	0.00319	0.29994	0.0077
O18	0.25856	0.02281	0.34992	0.0175
O19	0.46080	0.00672	0.64551	0.0340
O20	0.85960	-0.00848	0.00471	0.0113
O21	0.59497	0.02408	0.10339	0.0354
H34	0.38130	0.47009	0.88008	0.0000
H35	0.42068	0.52968	0.77494	0.0000
H36	0.06531	1.04116	-0.02457	0.0000
H37	0.22001	1.03874	0.01650	0.0000
H38	0.43293	0.98966	0.80015	0.0000
H39	0.48633	0.95272	0.93518	0.0000
H40	0.43791	0.99940	0.36606	0.0000
H41	0.58364	1.03010	0.41139	0.0000
H42	0.73078	0.95842	0.74327	0.0000
H43	0.77945	0.93574	0.60184	0.0000



**Рис. 5.** Найденные теоретически значения энтальпии, свободной энергии образования самплеита, его изобарной теплоемкости и энтропии в интервале температур 100–400 К.

**Fig. 5.** Calculated values of enthalpy, free energy of sampleite formation, its isobaric heat capacity and entropy in the temperature range 100–400 K.

Все молекулы  $H_2O$  в структуре самплеита вовлечены в систему водородных связей. Наиболее сильные водородные связи с углами близкими к 180° и расстояниями **D**–**A** в диапазоне 2.59–2.78 Å образуют классические O–H…O контакты: O17–H34…O1; O17–H35…O5; O18–H40…O19; O18–H41…O9; O19–H43…O3; O21–H38…O18 (рис. 4,  $\sigma$ ,  $\sigma$ ).

Следует отметить ненасыщенный характер связей Cu–Cl, при которой сумма валентностей на Cl составляет 0.63 в. е. Таким образом, атомы Cl1 также оказываются вовлечены в систему водородных связей., среди которых наиболее слабые связи с расстояниями **D**–**A** в диапазоне 3.10-3.43 Å и углами **D**–H–**A** ( $140^{\circ}-150^{\circ}$ ) образуют преимущественно атомы Cl1 и соответствуют связям O21–H39...Cl1; O20–H37...Cl1; O19–H42...Cl1 и O20–H36...O7 (рис. 4, *e*, *d*).

D	Н	Α	<i>d</i> ( <b>D</b> −H)/Å	<i>d</i> (H− <b>A</b> )/Å	d( <b>D</b> -A)/Å	<b>D</b> −H− <b>A</b> /°
O17	H34	01	1.00	1.65	2.65	175.5
O17	H35	O5	0.99	1.74	2.74	174.4
O18	H40	O19	1.00	1.80	2.78	166.1
O18	H41	O9	1.00	1.74	2.73	174.0
O19	H42	C11	0.99	2.22	3.10	147.7
O19	H43	O3	0.99	1.78	2.76	166.9
O20	H36	O7	0.98	2.28	3.16	148.6
O20	H37	C11	0.99	2.29	3.19	150.1
O21	H38	O18	1.02	1.57	2.59	173.6
O21	H39	Cl1	0.98	2.60	3.43	142.6

**Таблица 8.** Параметры водородных связей в расчетной модели кристаллической структуры самплеита **Table 8.** Parameters of hydrogen bonds in the DFT-refined model of the crystal structure of sampleite



**Рис. 6.** Система водородных связей в кристаллической структуре самплеита: общий вид (*a*), для атома O17 (*б*); O18 и O19 (*s*); O20 (г); O21 (*d*).

**Fig. 6.** The system of hydrogen bonds in the crystal structure of sampleite: general view (*a*); for atom O17 ( $\delta$ ); O18 and O19 ( $\epsilon$ ); O20 ( $\epsilon$ ); O21 ( $\partial$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемый и рассчитанные ИК-спектры самплеита приведены на (рис. 4), из которого видно, что основные линии рассчитанного спектра (554, 975, 1580, 3237, 3445 и 3630 см<sup>-1</sup>) совпадают с наблюдаемыми. Однако наблюдаются и существенные отличия: в теоретическом спектре присутствует интенсивная линия  $852 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в

наблюдаемом спектре присутствует слабая полоса при 802 см<sup>-1</sup>. Согласно расчетной модели данная полоса соответствует валентным колебаниям связей Р–О и деформационным колебаниям связей О–Н кристаллизационной воды. Ее высокая интенсивность связана с выполнением расчетов в гармоническом приближении и, как следствие, завышенным вкладом колебаний связи О–Н. Кроме того, наблюдается значительный сдвиг полосы 2830 см<sup>-1</sup> в теоретическом по сравнению с 2940 см<sup>-1</sup> в наблюдаемом спектре, соответствующей валентным колебаниям связей О–Н кристаллизационной воды. Расчет расстояний d<sub>calc</sub>(O···O) согласно формуле предложенной в работе (Libowitzky, 1999) для полос 2940 и 2830 см<sup>-1</sup> равен 2.94 и 2.92 Å соответственно. Наблюдаемая разница в расстоянии между атомами кислорода, участвующими в образовании водородных связей, находится в пределах ошибки теоретических расчетов. Таким образом, с учетом указанных поправок наблюдаемый и теоретический спектр находятся в хорошем согласии, что говорит об адекватности полученной модели.

Одной из наиболее интересных генетических особенностей фосфатов из одного и того же их гнезда в касситеритсодержащих грейзенизированных гранодиоритах Кестёрского месторождении является сосуществование двух родственных минералов: епифановита и  $P2_1/n$  самплеита. Эти минералы имеют близкую структуру, образованную слоями, подобными показанному на рис. 3. Из этих двух минералов епифановит, несомненно, является более поздним, о чем, помимо ассоциации, свидетельствует упорядоченность As и отсутствие Cl в его составе.

Количественные параметры сложности кристаллических структур самплеита и епифановита с использованием модифицированной формулы Шенона (Krivovichev, 2013), была рассчитана с помощью программы ToposPro (Blatov et al., 2000). Величина параметра  $I_{G,total}$  (для обеих структур с учетом позиций атомов водорода) для  $P2_1/n$  модификации самплеита составляет 933.32 (бит/яч.) и значительно превышает таковую для епифановита 474.24 (бит/яч.). Существенное различие в сложности минералов может быть следствием различной упаковки [Cu<sub>4</sub>O( $TO_4$ )<sub>4</sub>] (для самплеита наблюдается двухслойная упаковка, для епифановита – однослойная) кластеров в кристаллических структурах этих минералов, оказывающее значительно большее влияние на общую сложность, нежели упорядочение/разупорядочение As<sup>5+</sup> в тетраэдрических позициях.

## выводы

Описана первая находка самплеита на Кестёрском тантало-оловорудном месторождении, в Якутии. Кристаллическая структура минерала уточнена в пространственной группе *P*2<sub>1</sub>/*n*. На основе полученной структуры с помощью DFT-моделирования были рассчитаны позиции атомов водорода, а также геометрические параметры водородных связей. С помощью теоретической модели кристаллической структуры был рассчитан теоретический ИК-спектр, а его сравнение с реальным спектром самплеита показало высокую сходимость, за исключением интенсивности линий, соответствующих колебаниям О–Н. Дальнейшее развитие данного подхода позволит с высокой степенью вероятности выявлять функциональные свойства минералоподобных соединений в отсутствии достаточных количеств для непосредственных измерений. Полученные температурные зависимости термодинамических потенциалов и изобарной теплоемкости, могут быть полезными для расчетов фазовых равновесий в многокомпонентных фосфатных геологических системах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проекты 21-77-10103. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" СПбГУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антонов А.А. Получение синтетических аналогов минеральных видов – фосфатов – арсенатов меди: самплеита, лавендулана, епифановита. Термодинамический подход // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **2019**. Т. 16(1). С. 78–83.

Кокунин М.В. Редкие минералы забытого месторождения // Отечественная геология. 2011. № 1. С. 72-82.

Зубкова Н.В., Пущаровский Д.Ю., Сарп Х., Тит С.Дж., МакЛин Э.Дж. Кристаллическая структура зденекита, NaPbCu<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl·5H<sub>2</sub>O // Кристаллография. **2003**. Т. 48. № 6. С. 1006–1011.

Зубкова Н.В. Сравнительная кристаллохимия новых и редких цирконосиликатов, силикатов щелочных и щелочноземельных элементов и минералов с изолированными тетраэдрическими и треугольными оксокомплексами. Автореферат ... уч. ст. д.г.-м.н. Москва, **2012**.

Павловский А.Б., Печенкин А.Г., Луговская И.Г. Геолого-промышленные типы месторождений полезных ископаемых. В сб.: Олово. М.: ВИМС, **2015**. 52 с.

Паникоровский Т.Л., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. Кристаллическая структура епифановита // ЗРМО. 2017. Т. 146. № 3. С. 39–50.

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноплёва Н.Г., Паникоровский Т.Л., Михайлова Ю.А., Бочаров В.Н., Кривовичев С.В., Иванюк Г.Ю. Епифановит NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[AsO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O – новый минерал из месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия) // ЗРМО. **2017**. Т. 146. № 3. С. 30–39.

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноллёва Н.Г., Паникоровский Т.Л., Базай А.В., Михайлова Ю.А., Бочаров В.Н., Кривовичев С.В. Сергейсмирновит MgZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – новый минерал из месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия) // Доклады РАН. Науки о земле. **2022**. Т. 505(2). С. 165–169.

#### DFT Modeling of the Hydrogen Bonding System in Sampleite

# T. L. Panikorovskii<sup>*a*, *b*, \*, V. N. Yakovenchuk<sup>*a*</sup>, Ya. A. Pakhomovsky<sup>*a*</sup>, N. G. Konoplyova<sup>*a*</sup>, G. Yu. Ivanyuk<sup>*a*</sup>, A. A. Antonov<sup>*a*</sup>, V. V. Shilovskikh<sup>*c*</sup>, and S. V. Krivovichev<sup>*a*, *b*</sup></sup>

<sup>a</sup>Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia <sup>b</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia <sup>c</sup>Saint Petersburg State University, "Geomodel" Center, Saint Petersburg, Russia \*e-mail: taras.panikorovskii@ksc.ru

The article provides a crystal chemical description of the second find of the  $P_{2_1/n}$  modification of NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl·5H<sub>2</sub>O sampleite found at the Kester tin ore deposit. The mineral formation is genetically related to low-temperature oxidation processes of primary copper, zinc, and tin sulfides as well as to the formation of later Cu-, Zn-phosphates such as batagayite, epifanovite and sergeysmirnovite. The positions of hydrogen atoms in the structure of sampleite have been calculated with the DFT-method. The comparison of the real and theoretical IR spectra was carried out as an assessment of the reliability of the theoretical calculations. Sampleite was formed at the stage of hydrothermal alteration of Sn, Cu and Zn sulfide minerals and co-exists with epifanovite NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[AsO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O, which is undoubtedly a later one, but has a lower complexity ( $I_{G,total}$ ), 474.24 than sampleite 933.32 (bit/cel).

*Keywords:* sampleite, crystal structure, cupper phosphate-arsenate, Kester deposit, hydrogen bonds, DFT-calculation

#### REFERENCES

Agilent Technologies, CrysAlisPro, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.

Antonov A.A. Preparation of synthetic analogues of mineral species – phosphates – copper arsenates: sampleit, lavendulan, epiphanovit. Thermodynamic approach. Fundamental problems of modern materials science. **2019**. Vol. 16.(1). P. 78–83 (*in Russian*).

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

Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. TOPOS 3.2 a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis. J. Appl. Crystallogr. 2000. Vol. 33. P. 1193.

Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J. et al. First principles methods using CASTEP. Z. Kristall. 2005. Vol. 220. P. 567–570.

Cooper M.A., Hawthorne F.C. Highly undersaturated anions in the crystal structure of and yrobertsite – calcio-and yrobertsite, a doubly acid arsenate of the form  $K(Cd,Ca)[Cu_5^+(AsO_4)_4\{As(OH)_2O_2\}](H_2O)_2$ . Canad. Miner. **2000**. Vol. 38. P. 817–830.

Dolivo-Dobrovolsky D.D. MINAL, free software. http://www.dimadd.ru.

*Francis G.P., Payne M.C.* Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. *J. Phys.-Condes. Matter.* **1990**. Vol. 2 P. 4395–4404

*Frost R.L., Weier M.L., Williams P.A., Leverett P., Kloprogge J.T.* Raman spectroscopy of the sampleite group of minerals. *J. Raman Spectr.* **2007**. Vol. 38. P. 574–583.

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

Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 1964. Vol. 136. P. B864-B871.

Hurlbut C.S. Sampleite, a new mineral from Chuquicamata, Chile. Amer Miner. 1942. Vol. 27. P. 586–589.

*Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**.Vol. 140. P. A1133–A1138.

*Krivovichev S.V.* Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts. Oxford: Oxford University Press, **2009**. *Krivovichev S.V.* Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* **2013**. 77. P. 275–326.

*Krivovichev S.V., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N.* The crystal structure of sergeysmirnovite,  $MgZn_2(PO_4)_2$ , 4H<sub>2</sub>O, and complexity of the hopeite group and related structures. *Crystals.* **2022.** Vol. 12. P. 1120.

https://doi.org/10.3390/cryst12081120

Lebernegg S., Tsirlin A.A., Janson O., Rosner H. Two energy scales of spin dimers in clinoclase Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>. Phys. Rev. **2013**. Vol. B87. P. 235117.

*Libowitzky E.* Correlation of O–H stretching frequencies and O–H…O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh. Chem.* **1999**. Vol. 130. P. 1047–1059

Panikorovskii T.L., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu. The crystal structure of epifanovite. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146(3). P. 39–50 (in Russian).

Pavlovskii A.B., Pechenkin A.G., Lugovskaya I.G. Geological-industrial types of ore deposits. In: *Tin.* Moscow: VIMS, 2015 (*in Russian*).

Pushcharovsky D.Y., Zubkova N.V., Teat S.J., Maclean E.J., Sarp H. Crystal structure of mahnertite. Eur. J. Miner. 2004. Vol. 16 P. 687–692.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. **1996**. Vol. 77 P. 3865–3868.

*Pfrommer B.G., Cote M., Louie S.G. et al.* Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *J. Comput. Phys.* **1997**. Vol. 131. P. 233–240.

Sarp H., Černý R., Pushcharovsky D.Yu., Schouwink P., Teyssier J., Williams P.A., Babalik H., Mari G. La barrotite, Cu<sub>9</sub>Al(HSiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[(SO<sub>4</sub>)(HAsO<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub>](OH)<sub>12</sub>·8H<sub>2</sub>O, un nouveau minéral de la mine de Roua (Alpes-Maritimes, France) *Riv. Scient.* **2014**. Vol. 98. P. 3–22.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr. **1976**. Vol. A32. P. 751–767.

Sheldrick G.M. (2008) A short history of SHELX. Acta Crystallogr. Vol. A64 P. 112–122.

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Konoplyova N.G., Panikorovskii T.L., Mikhailova Yu.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu. Epifanovite, NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[AsO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O, a new mineral from the Kester deposit (Sakha-Yakutia, Russia). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2017**. Vol. 146(3). P. 30–39 (in Russian).

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konopleva N.G., Panikorovskii T.L., Bazai A., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V. Batagayite, CaZn<sub>2</sub>(Zn,Cu)<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O, a new phosphate mineral from Këster tin deposit (Yakutia, Russia): occurrence and crystal structure. *Miner. Petrol.* **2018**. Vol. 112. P. 591–601.

https://doi.org/10.1007/s00710-017-0551-x

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konopleva N.G., Panikorovskii T.L., Bazai A.V., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. Sergeysmirnovite, MgZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, a new mineral from the Kester deposit (Sakha-Yakutia, Russia). *Doklady Earth Sci.* **2022**. Vol. 505(2). P. 549–552. https://doi.org/10.1134/S1028334X22080177

Yang M., Cui M., Zhang S., Xiang H., Guo W., He Z. Two S = 1/2 one-dimensional barium copper phosphates showing antiferromagnetic and ferromagnetic intrachain interactions. *Dalton Trans.* **2016**. Vol. 45. P. 3319–3326.

Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Y., Sarp H., Teat S.J., MacLean E.J. Crystal structure of zdeněkite NaPbCu<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl·5H<sub>2</sub>O. Crystallogr. Rep. **2003**. Vol. 48. P. 939–943.