

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 548.736.5 + 549.472.2 (571.66)

© Н. В. ЗУБКОВА,* д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ,** д. чл. И. В. ПЕКОВ,*

А. А. ЗОЛОТАРЕВ-мл.,** д. чл. Д. Ю. ПУЩАРОВСКИЙ,* д. чл. Е. Г. СИДОРОВ***

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ РОМАНОРЛОВИТА* Московский государственный университет, геологический факультет,
119991, Москва, Воробьевы горы; e-mail: n.v.zubkova@gmail.com** Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*** Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
683006, Петропавловск-Камчатский, б-р Пишпа, 9

На монокристалле изучена кристаллическая структура ($R = 5.49\%$) обогащенной Pb разновидности романорловита $[I4/mmm, a = 17.5538(19), c = 15.8620(17) \text{ \AA}, V = 4887.7(9) \text{ \AA}^3]$ с кристаллической формулой $K_{24}(K,Pb)_{16}(K,Cu,\square)_8Cu_{28}(\square,Cu)_{16}(\square,Cu,Pb)_2Cl_{92} \cdot (OH)_{16} \cdot 8H_2O$ ($Z = 1$). Основа структуры — два типа блоков из Cu^{2+} -центрированных полиэдров. Первый блок — цепочка октаэдров $CuCl_4(OH)_2$, второй образован изолированными кластерами Cu_6Cl_{18} из тетрагональных пирамид и искаженных тетраэдров. Эти блоки связаны между собой через октаэдры ACl_6 ($A = Cu, K$) с образованием псевдокаркаса из Cu- и A-центрированных полиэдров, в туннелях и пустотах которого располагаются катионы K^+ .

Ключевые слова: романорловит, новый минерал, гидрохлорид меди, кристаллическая структура, структурный дефект, фумарола, вулкан Толбачик, Камчатка.

N. V. ZUBKOVA,* S. V. KRIVOVICHEV,** I. V. PEKOV,* A. A. ZOLOTAREV, jr.,**
D. Yu. PUSHCHAROVSKY,* E. G. SIDOROV*** CRYSTAL STRUCTURE
AND COMPARATIVE CRYSTAL CHEMISTRY OF ROMANORLOVITE

* Moscow State University, Moscow, Russia

** Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*** Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch of RAS,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

Crystal structure and crystal chemical features of a new, discovered in fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka) copper and potassium hydroxylchloride — romanorlovite, with the simplified formula $K_{11}Cu_9Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ($Z = 4$), are reported. The mineral is tetragonal, $I4/mmm$, $a = 17.5538(19), c = 15.8620(17) \text{ \AA}, V = 4887.7(9) \text{ \AA}^3$. The structure was determined using single-crystal XRD data and refined to $R = 5.49\%$ for 769 unique reflections with $I > 2\sigma(I)$. The structure is based on two main blocks built by Cu^{2+} -centered polyhedra. The first one includes chains consisting of edge-sharing $CuCl_4(OH)_2$ octahedra. In the chain a fragment built by four edge-sharing $Cu(1)$ -centered octahedral could be distinguished whereas $Cu(2)$ -centered octahedra are connected with this fragment from both upper and lower sides. The second structural block consists of isolated Cu_6Cl_{18} clusters built by $Cu(3)$ -centered tetragonal pyramids and $Cu(4)$ -centered distorted tetrahedra. In a core

of the cluster Cu^{2+} and Pb^{2+} cations statistically replacing each other in the same site are located. Two these basic structural blocks are connected via distorted ACl_6 octahedra ($A = Cu, K$) forming pseudo-framework. K^+ cations are located in the voids and channels of the pseudo-framework. Romanorlovite has the crystal-chemical formula $K_{24}(K,Pb)_{16}(K,Cu,\square)_8Cu_{28}(\square,Cu)_{16}(\square,Cu,Pb)_2Cl_{92} \cdot (Cl,\square)_8(\square,Cl)_8(OH)_{16} \cdot 8H_2O$ ($Z = 1$). Various defects revealed in its structure are discussed.

Key words: romanorlovite, new mineral, copper hydroxylchloride, crystal structure, structure defect, fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена кристаллохимии нового природного гидрохлорида меди и калия романорловита, установленного нами в продуктах современной фумарольной деятельности вулкана Толбачик на Камчатке и минералогически охарактеризованного в предыдущей статье (Пеков и др., 2016).

Кристаллическая структура романорловита исследовалась на двух монокристаллах из фумаролы Главной Теноритовой (Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975—1976 гг.), которые немного различаются по химическому составу, при этом отвечая единой упрощенной формуле $K_{11}Cu_9Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ($Z = 4$).

Сначала была сделана попытка изучения структуры на голотипном образце минерала, имеющем средний состав $K_{10.90}Pb_{0.09}Cu_{8.97}Zn_{0.01}Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ [формулы романорловита здесь и ниже рассчитаны на 25 атомов Cl при вычисленных содержаниях O и H, отвечающих $(OH)_4(H_2O)_2$], но удалось получить только структурную модель: низкое качество (микроблочное строение с небольшой разориентировкой блоков) даже лучшего из протестированных монокристаллов не позволило с достаточной точностью интерпретировать полученные данные в части природы ряда структурных дефектов и характера водородсодержащих группировок в минерале.

Из собранного годом позже материала удалось выделить монокристалл романорловита лучшего качества и на нем существенно уточнить структуру. Этот кристалл относится к разновидности, несколько обогащенной примесным свинцом. Его химический состав отвечает эмпирической формуле $K_{10.43}Pb_{0.44}Cd_{0.11}Cu_{8.64}Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Приведенные в настоящей статье количественные структурные данные (табл. 1—3) и выполненные на их основе чертежи (рис. 1—5) относятся именно к этому образцу.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Рентгеновское исследование выделенного из голотипного образца романорловита монокристалла с размерами $0.05 \times 0.08 \times 0.09$ мм выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на MoK_{α} -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) для полной сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета программ CrysAlisPro v. 1.171.35.21 (Agilent Technologies, 2012). Параметры тетрагональной элементарной ячейки: $a = 17.5804(7), c = 15.9075(6) \text{ \AA}, V = 4916.5(3) \text{ \AA}^3$. Кристаллическая структура определена на основе прямых методов и уточнена в рамках пространственной группы $I4/mmm$ с использованием комплекса программ SHELX-97 (Sheldrick, 2008). К сожалению, плохое качество крис-

Таблица 1

Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры романоорловита

Crystallographic characteristics, data of the single crystal experiment and parameters of the romanolovite structure refinement

Структурная формула ($Z = 1$)	$K_{24}(K,Pb)_{16}(K,Cu,Pb)_8Cu_{28}(Cl,Cu)_{16}(Cl,Cu,Pb)_2Cl_{92}$ $(Cl,Pb)_8(Cl,Pb)_8(OH)_{16} \cdot 8H_2O$
Сингония, пространственная группа	Тетрагональная, $I4/mmm$
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 17.5538(19)$, $c = 15.8620(17)$
V , Å ³	4887.7(9)
Температура	293(2) К
Дифрактометр	Bruker Kappa APEX DUO CCD
Излучение; λ , Å	MoK_{α} ; 0.71073
$\theta_{мин}/\theta_{макс}$, °	1.73/21.93
Интервалы сканирования	$-18 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 18$, $-12 \leq l \leq 16$
Число рефлексов измеренных/независимых	7191/891 ($R_{int} = 0.0435$)
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	769
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	104
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR2$ [all data]	0.0549, 0.1258
$\Delta\rho_{макс}/\rho_{мин}$, е/Å ³	0.918/-0.697

Таблица 2

Координаты атомов, эквивалентные параметры их тепловых смещений (U_{eq} , Å²), заселенность (s.o.f.) и кратность (Q) позиций в структур романоорловита

Coordinates and equivalent displacement parameters (U_{eq} , Å²), of atoms, site occupancy factors and site multiplicities (Q) in the structure of romanolovite

Атом	x	y	z	U_{eq}	s.o.f.	Q
Cu(1)	0.90161(8)	0.59839(8)	0.75	0.0305(6)	1	16
Cu(2)	0.0	0.5	0.89528(17)	0.0346(9)	1	8
Cu(3)	0.5	0.5	0.8701(3)	0.0353(12)	1	4
Cu(4)	0.5692(5)	-0.5692(5)	0.5554(6)	0.041(3)	$Cu_{0.25}$	16
(Cu,Pb)	0.5	0.5	0.5	0.047(4)	$Cu_{0.20}Pb_{0.175(9)}$	2
K(1)	0.1271(2)	0.2935(3)	0.0	0.0619(12)	$K_{0.92}Pb_{0.08}$	16
K(2)	0.5	0.6829(2)	0.7212(3)	0.0461(12)	1	16
K(3)	0.7097(5)	0.5	0.0	0.096(3)	1	8
A	0.25	0.75	0.75	0.050(2)	$K_{0.670(19)}Cu_{0.25}$	8
Cl(1)	0.0	0.6572(3)	0.1284(3)	0.0337(11)	1	16
Cl(2)	0.0930(4)	0.5	0.0	0.0357(17)	1	8
Cl(3)	0.79409(19)	0.6147(2)	0.8299(2)	0.0438(9)	1	32
Cl(4)	0.5	0.5	0.6863(6)	0.051(3)	1	4
Cl(5)	0.5914(2)	-0.4086(2)	0.8757(3)	0.0501(13)	1	16
Cl(6)	0.1615(5)	-0.1615(5)	0.8699(6)	0.060(3)	0.75	16
Cl(6a)	0.1854(10)	-0.1854(10)	0.8421(15)	0.031(6)	0.25	16
Cl(7)	0.6659(5)	0.5	0.5	0.048(2)	0.80	8
Cl(7a)	0.5911(18)	-0.5911(18)	0.5	0.084(19)	0.20	8
Ow	0.2954(7)	-0.2954(7)	0.0	0.044(5)	1	8
O(1)=OH	0.0	0.5814(6)	0.6884(6)	0.025(3)	1	16

Таблица 3

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре романоорловита
Selected interatomic distances (Å) in the structure of romanolovite

Позиция (Cu,Pb)	Cu(1)—O(1)	2.006(5)×2
Cu—Cl(7a) 2.26(5)×4 / Pb—Cl(7) 2.913(9)×4	—Cl(3)	2.291(4)×2
—Cl(4) 2.955(10)×2 —Cl(4) 2.955(10)×2	—Cl(1)	2.788(3)×2
K(1)—Ow 2.955(14)	Cu(2)—O(1)	1.951(10)×2
—Cl(1) 3.141(4)×2	—Cl(2)	2.329(5)×2
—Cl(7) 3.161(8) / —Cl(7a) 3.61(4)	—Cl(1)	2.785(5)×2
—Cl(6) 3.162(9)×2 / —Cl(6a) 3.31(2)×2	Cu(3)—Cl(5)	2.271(5)×4
—Cl(3) 3.434(4)×2	—Cl(4)	2.915(11)
—Cl(2) 3.673(4)	Cu(4)—Cl(7)	2.266(8)×2
K(2)—Cl(1) 3.169(6)	—Cl(6)	2.581(16)
—Cl(6) 3.204(8)×2 / —Cl(6a) 3.41(2)×2	—Cl(4)	2.694(13)
—Cl(4) 3.259(5)	K(3)—Cl(5)	3.282(6)×4
—Cl(3) 3.291(5)×2	—Cl(2)	3.464(11)
—Cl(5) 3.341(5)×2	—Ow	3.593(13)×2
—Cl(7) 3.522(4)	—Cl(3)	3.678(5)×4
Позиция A (K,Cu)		
K—Cl(6) 2.906(11)×2 / Cu—Cl(6a) 2.17(2)×2		
K—Cl(3) 2.802(4)×4 / Cu—Cl(3) 2.802(4)×4		

талла не позволило добиться низкого фактора расхожимости: заключительный R составил 10.86 % для 980 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. В то же время удовлетворительные значения параметров тепловых смещений атомов и межатомных расстояний, а также хорошее соответствие интенсивностей рефлексов экспериментальной и расчетной порошкограмм минерала свидетельствовали об общей корректности структурной модели.

Для монокристалла (размеры: $0.05 \times 0.05 \times 0.02$ мм) обогащенной свинцом разновидности романоорловита рентгеновские данные получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker Карра APEX DUO с CCD детектором и микрофокусным источником MoK_{α} -излучения. Обработка рентгенодифракционных данных проведена с использованием пакета программ Bruker APEX-2 (Bruker, 2005). Полученные параметры тетрагональной элементарной ячейки близки к таковым для голотипа: $a = 17.5538(19)$, $c = 15.8620(17)$ Å, $V = 4887.7(9)$ Å³. Структура уточнена в рамках той же пространственной группы $I4/mmm$ на основе координат атомов структурной модели, полученной для голотипного романоорловита, в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов до заключительного значения $R = 5.49$ % для 769 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ с использованием комплекса программ SHELX-97 (Sheldrick, 2008). Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры обогащенной Pb разновидности романоорловита приведены в табл. 1, координаты, тепловые параметры смещения атомов и заселенность позиций — в табл. 2, а некоторые межатомные расстояния — в табл. 3.

Координация катионов и дефекты. В кристаллической структуре романорловита имеют место четыре позиции, занятые исключительно катионами Cu^{2+} , причем три из них [Cu(1)—Cu(3)] заселены полностью, тогда как заселенность позиции Cu(4) составляет 25 %. Атомы Cu(1) и Cu(2) имеют октаэдрическую координацию, состоящую из четырех сравнительно коротких связей Cu—O (1.951—2.006 Å) и Cu—Cl (2.291—2.329 Å), определяющих плоский квадрат CuO_2Cl_2 , который дополняется до искаженного октаэдра двумя длинными апикальными связями Cu—Cl (2.785—2.788 Å), в соответствии с принципом искажения октаэдрической геометрии согласно эффекту Яна-Теллера (Jahn, Teller, 1937). При этом следует отметить, что в плоскости квадрата связи Cu—Cl расположены в *цис*-конфигурации. Согласно недавнему обзору (Krivovichev et al., 2013), такой тип смешанной оксохлоридной координации [(2O + 2Cl)-*cis* + 2Cl] в синтетических соединениях весьма редок и был обнаружен только в кристаллической структуре $\text{Cu}^+\text{Cu}_4^{2+}\text{O}(\text{SeO}_3)\text{Cl}_5$ (Кривовичев и др., 2004). Интересно, что в минералах он встречается чаще и помимо романорловита был отмечен в структурах хлоротионита $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$ (Giacovazzo et al., 1976) и хризоталлита $\text{K}_6\text{Cu}_6\text{P}^{3+}\text{Cl}_{17}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Pekov et al., 2015a). Координационный полиэдр Cu(3) — практически правильная тетрагональная пирамида CuCl_5 с полным отсутствием кислородных лигандов, что, насколько нам известно, является первым случаем для минералов с одновременным присутствием хлора и кислорода. Такая координация для природных соединений уникальна: она была обнаружена недавно в кристаллической структуре сангвита KCuCl_3 (Pekov et al., 2016b). Частично заселенная позиция Cu(4) имеет искаженную тетраэдрическую координацию из атомов хлора, что является первым примером такой стереохимии для минералов. Заметим, что для синтетических соединений подобная координация является достаточно распространенной (Hathaway, 1987).

В кристаллической структуре романорловита калий занимает три практически полностью заселенные позиции [за исключением позиции K(1), для которой наблюдается незначительная примесь Pb (табл. 2)]. Позиция K(1) имеет смешанную координацию из молекулы воды и восьми атомов хлора, тогда как атомы K(2) и K(3) координированы девятью атомами хлора, если не учитывать два достаточно длинных контакта с атомами кислорода молекулы воды $\text{K}(3)\text{—O}_w = 3.593$ Å.

Особого внимания заслуживают смешанно-заселенные катионные позиции (Cu,Pb) и A, с которыми связаны области локальной структурной разупорядоченности. Наличие в этих позициях разнородных (Cu^{2+} — Pb^{2+}) и даже разновалентных (K^+ — Cu^{2+}) катионов вызывает значительное разупорядочение в хлоридной подрешетке, выражающееся в расщеплении каждой из позиций Cl(6) и Cl(7) на две (табл. 2). Так, координация позиции (Cu,Pb) может быть представлена как суперпозиция двух октаэдров — [4 + 2]-искаженного CuCl_6 и практически правильного $[\text{PbCl}_6]$, что обусловлено наличием расщепленной пары Cl(7)—Cl(7a). Весьма похожая ситуация наблюдается и для позиции A — здесь расщепление Cl(6)—Cl(6a) обеспечивает суперпозицию октаэдра KCl_6 (K—Cl = 2.802—2.906 Å) и CuCl_6 (Cu—Cl = 2.17_{2x}, 2.802_{4x} Å). Таким образом, наличие кристаллохимически различных пар катионов в одних и тех же позициях является причиной разупорядоченности анионов в кристаллической структуре романорловита.

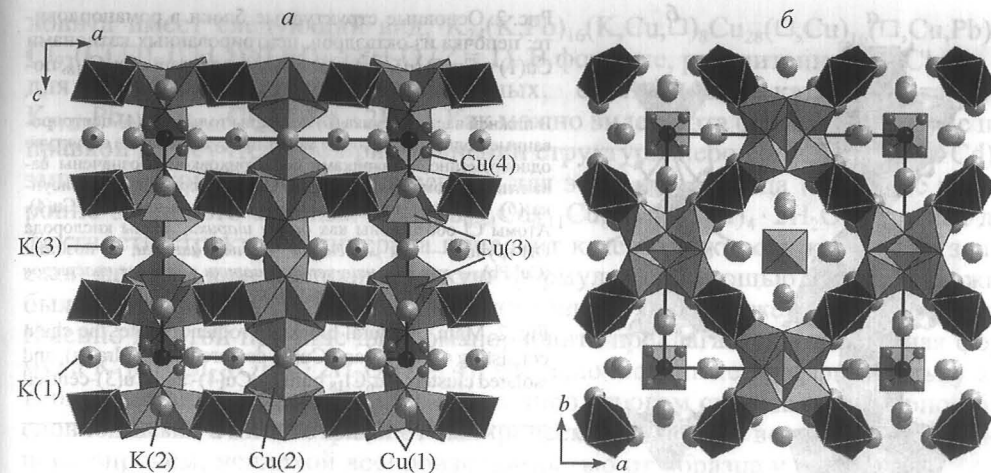


Рис. 1. Кристаллическая структура романорловита в проекциях вдоль оси *b* (а) и оси *c* (б).

Позиции анионов Cl(6) и Cl(6a) даны как одна «усредненная» позиция (расщепленные позиции изображены на рис. 4, б и в), анионы Cl(7) и Cl(7a) не показаны (рис. 4 а). Черным цветом даны полиэдры, центрированные А-катионами (K, Cu), большими черными шариками обозначены позиции (Cu, Pb), маленькими — позиции атомов кислорода молекул воды. Показана элементарная ячейка.

Fig. 1. Crystal structure of romanorlovite projected along *b* (a) and *c* (б) axes. Position of Cl(6) and Cl(6a) are shown as an «averaged» one (split positions are shown on Figures 4, б and 4, в), anions Cl(7) and Cl(7a) are not shown (see Fig. 4, а). Black — polyhedra centred by A-cations (K, Cu); large black circles — (Cu, Pb) positions, small black circles — position of oxygen atoms in H_2O molecules. The unit cell is outlined.

Описание структуры. Структурные модели, полученные для двух кристаллов романорловита, топологически очень близки. Минерал является представителем нового структурного типа. В основе его структуры (рис. 1) лежат два типа блоков, составленных из Cu^{2+} -центрированных полиэдров. Первый представляет собой цепочку, вытянутую вдоль оси *c* и построенную из соединенных через общие ребра октаэдров $\text{CuCl}_4(\text{OH})_2$ (рис. 2, а), центрированных катионами Cu(1) и Cu(2). В цепочке выделяется структурный фрагмент из четырех связанных через общие ребра Cu(1)-октаэдров, в то время как Cu(2)-октаэдры присоединены к этому комплексу сверху и снизу. Второй структурный блок в романорловите состоит из изолированных друг от друга кластеров $\text{Cu}_6\text{Cl}_{18}$. Каждый кластер построен из Cu(3)-центрированных тетрагональных пирамид и искаженных тетраэдров, центрированных катионами Cu(4). Позиции Cu(4) характеризуются расщеплением и соответственно частичной (25 %) заселенностью (рис. 2, б; 3). В структурной модели голотипного романорловита эти кластеры интерпретировались как $\text{Cu}_6\text{Cl}_{18}(\text{OH})$; в этом случае позиция Cu(4) (с заселенностью 45 %) центрирует пятивершинник $\text{CuCl}_4(\text{OH})$, а атом кислорода OH-группы (возможно, OH- частично замещается здесь на O^{2-}) является центральным атомом кластера. Таким образом, формируется ядро кластера, имеющее состав $\text{CuCl}_{10}(\text{OH})$ и топологически родственное изолированным кластером $\text{Cu}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$, описанным в структурах пономарева $\text{KCu}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$ (Семенова и др., 1989) и его синтетического аналога (De Boer et al., 1972). У обогащенной Pb разновидности романорловита искаженные Cu(4)-тетраэдры связаны между собой по вершинам, а позиция, соответствующая у голотипного образца позиции кислорода, занята статистически замещающими друг друга катионами Cu и Pb с заселенностью 20 и 18 %

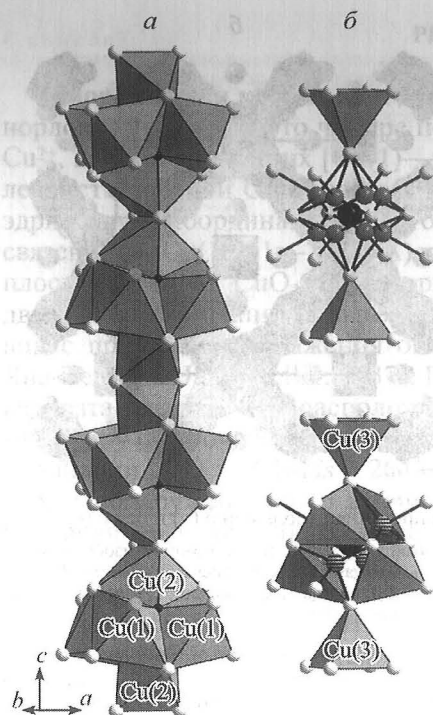


Рис. 2. Основные структурные блоки в романорловите: цепочка из октаэдров, центрированных катионами Cu(1) и Cu(2) (а), изолированные кластеры $\text{Cu}_6\text{Cl}_{18}$, построенные из Cu(4)- и Cu(3)-полиэдров (б).

В нижней части рисунка (б) показаны только Cu(4)-центрированные полиэдры, которые могут присутствовать в структуре одновременно, а шариками со штриховкой обозначены вакантные в этом случае позиции Cu(4); в верхней части рисунка (б) показаны все возможные положения катионов Cu(4). Атомы Cl обозначены как белые шарики, атомы кислорода OH-групп — как маленькие черные шарики, а позиции (Cu, Pb) — как большие черные шарики в центре кластеров $\text{Cu}_6\text{Cl}_{18}$ (б).

Fig. 2. Main structural blocks in romanorlovite: the chain consisting of Cu(1)- and Cu(2)-centered octahedra (a), and isolated clusters $\text{Cu}_6\text{Cl}_{18}$ built by Cu(4)- and Cu(3)-centred polyhedra (b).

соответственно. Однако нельзя исключить, что и здесь эта позиция может содержать также и атомы кислорода, выступающие пятью вершинами для полиэдров меди, которые образуют кластер [в этом случае расстояние Cu(4)—О составляет 1.930 Å]. Катионы Cu(3) располагаются в тетрагональных пирамидах и присоединены к ядру кластера из Cu(4)—полиэдров сверху и снизу посредством общих Cl-вершин.

Два основных структурных блока из Cu-центрированных полиэдров связаны между собой через искаженные октаэдры ACl_6 . Таким образом, в структуре романорловита формируется псевдокаркас из полиэдров, центрированных атомами меди, и A-октаэдров, а в его туннелях и пустотах расположены три кристаллографически неэквивалентные позиции, занятые катионами K [с примесью Pb для позиции K(1)].

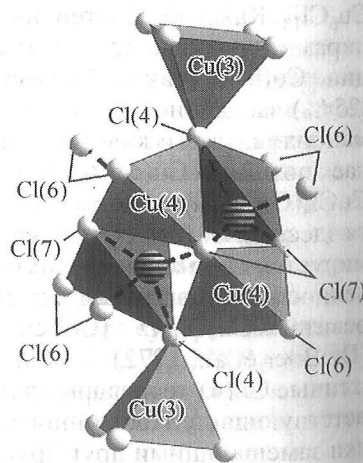
Отличие обогащенной Pb разновидности романорловита от голотипного образца этого минерала заключаются в разных коэффициентах заселенности некоторых позиций. Так, для позиции K(1), у голотипа полностью занята только K, во втором кристалле зафиксировано частичное замещение K на Pb. Одна из позиций, представленная при изучении голотипа как позиция Cl, занятая на 50 %, в структуре обогащенного Pb романорловита интерпретирована как полнозаселенная позиция, где находится атом кислорода молекулы воды.

Кристаллохимическая формула. Подробная кристаллохимическая формула романор-

Рис. 3. Кластер из четырех Cu(4)- и двух Cu(3)-центрированных полиэдров.

Шариками со штриховкой показаны вакантные в данном случае позиции Cu(4).

Fig. 3. Cluster built by four Cu(4)- and two Cu(3)-centred polyhedra, striated spheres show vacant in this case Cu(4) sites.



ловита имеет следующий вид: $\text{K}_{24}(\text{K}, \text{Pb})_{16}(\text{K}, \text{Cu}, \square)_8\text{Cu}_{28}(\square, \text{Cu})_{16}(\square, \text{Cu}, \text{Pb})_2 \cdot \text{Cl}_{92}(\text{Cl}, \square)_8(\square, \text{Cl})_8(\text{OH})_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$). В формуле, рассчитанной на Cl_{25} (т. е. для $Z = 4$) из структурных данных, соотношения катионов таковы: $\text{K}_{11.02}\text{Pb}_{0.41}\text{Cu}_{8.60}\text{Cl}_{25}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Как можно видеть, эта формула близка (с поправкой на неучтенную при уточнении структуры небольшую примесь Cd) к эмпирической формуле, полученной для этого же образца на основе электронно-зондового анализа: $\text{K}_{10.43}\text{Pb}_{0.44}\text{Cd}_{0.11}\text{Cu}_{8.64}\text{Cl}_{25}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Высокая дефектность структуры минерала приводит к невозможности корректно записать единую кристаллохимическую формулу, с помощью которой можно было бы выразить состав его конечного члена, пусть даже гипотетического. Именно по этой причине для романорловита предлагается упрощенная формула $\text{K}_{11}\text{Cu}_9\text{Cl}_{25}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 4$), где целочисленные коэффициенты у катионов металлов не являются в сколь-либо строгом смысле структурно обусловленными, а лишь отражают эмпирически найденные величины, обладающие, впрочем, неплохой воспроизводимостью от образца к образцу.

ОБСУЖДЕНИЕ

С химической точки зрения (как гидратированный гидроксохлорид меди и калия) романорловит близок к авдониниту $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Чуканов и др., 2006; Пеков и др., 2015). Однако с точки зрения структурной, наиболее близким к романорловиту является хризоталлит $\text{K}_6\text{Cu}_6\text{Ti}^{3+}\text{Cl}_{17}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Pečov et al., 2015a), отличительной чертой которого является присутствие трехвалентного таллия. Вместе с тем основной мотив кристаллической структуры хризоталлита основан на тех же строительных блоках, что и цепочечные комплексы в романорловите. Как указывалось выше, в последнем имеют место группировки из четырех октаэдров, центрированных атомами Cu(1), к которым сверху и снизу присоединены октаэдры $\text{Cu}(2)\phi_6$ ($\phi = \text{Cl}, \text{OH}$), в результате чего образуется медь-гидроксохлоридный гексамер (рис. 2, а). Более подробно атомарная структура гексамера показана на рис. 4, а. Ядром гекса-

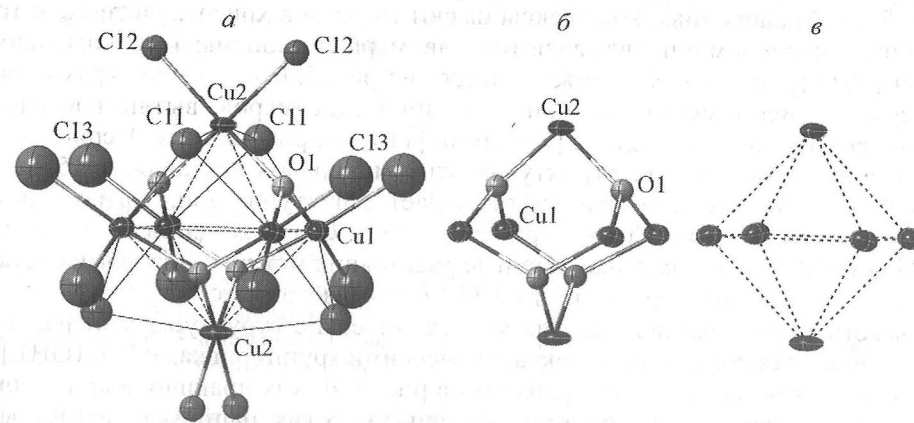


Рис. 4. Медь-гидроксохлоридный гексамер в кристаллической структуре романорловита (а), его ядро $[\text{Cu}_6(\text{OH})_4]^{8+}$ (б) и октаэдрический кластер Cu_6 (в).

Fig. 4. Copper hydroxochloride hexamer in the crystal structure of romanorlovite (a), its copper hydroxide core $[\text{Cu}_6(\text{OH})_4]^{8+}$ (b) and octahedral Cu_6 cluster (c).

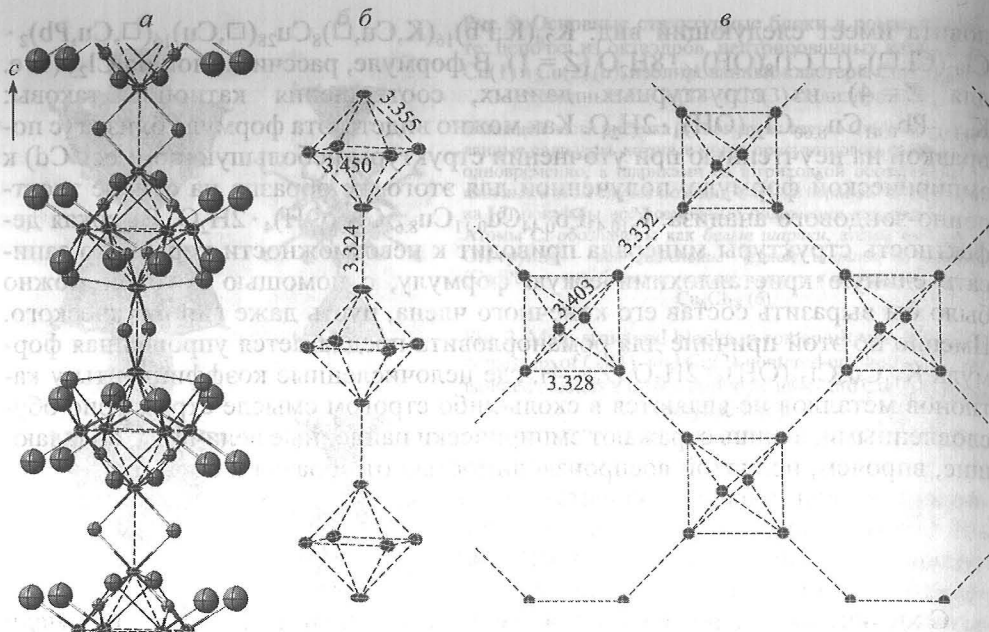


Рис. 5. Объединение медь-гидроксохлоридных гексамеров в цепочку в кристаллической структуре романорловита (а) и представление цепочки в виде мотива из октаэдров Cu_6 (б). Слоистый мотив из октаэдров Cu_6 в кристаллической структуре хризоталлита (в).

Fig. 5. Linkage of copper hydroxychloride hexamers in a chain in the crystal structure of romanorlovite (a), and representation of the chain in terms of one-dimensional unit formed by Cu_6 octahedra (b). Two-dimensional layer of Cu_6 octahedra in the crystal structure of chrysothallite (c).

ра является комплекс $[\text{Cu}_6(\text{OH})_4]^{8+}$, представляющий собой октаэдр из атомов меди, четыре из восьми граней которого центрированы атомами O(1) гидроксильных групп (рис. 4, б, в). Шестиядерные медь-гидроксохлоридные комплексы объединяются в цепочки, вытянутые вдоль оси c (рис. 5, а), которые могут быть представлены как цепочки из октаэдрических кластеров Cu_6 (рис. 5, б). Аналогичные комплексы имеют место и в хризоталлите, но с тем отличием, что в нем они связываются в двумерные слои, параллельные плоскости (001) (рис. 5, в). Как можно видеть на рис. 5, б, в, в структурах обоих минералов имеют место цепочки из медных гексамеров, вытянутые вдоль $[001]$ в романорловите и вдоль $[110]$ (или $[\bar{1}10]$) в хризоталлите. Периоды цепочек в кристаллических структурах этих минералов составляют 15.862 и 16.078 Å соответственно, что подтверждает структурную аналогию. Кроме того, расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ внутри октаэдров Cu_6 находятся в пределах 3.328—3.450 Å, тогда как аналогичные расстояния между октаэдрами составляют от 3.324 в романорловите до 3.332 Å в хризоталлите.

Заметим, что нам неизвестны кристаллические структуры минералов и неорганических соединений с октаэдрическими группировками $[\text{Cu}_6(\text{OH})_4]^{8+}$, подобными тем, которые изображены на рис. 4, б. Как правило, в кристаллических структурах гидроксохлоридов меди [таких как, например, полиморфы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ — атакамит и клиноатакамит (Malcherek, Schlüter, 2009), а также бобкингит $\text{Cu}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ (Hawthorne et al., 2002) и авдонинит (Пеков и др., 2015)] катионы Cu^{2+} образуют тетраэдрические (так называемые кубановые), а не октаэдрические группировки. В металлоорганических соединениях

кластеры $[\text{Cu}_6(\text{OH})_4]^{8+}$ встречаются гораздо чаще. Так, например, в кристаллической структуре $\text{Cu}_6(\text{OH})_4(\text{gfa})_4(\text{dpm})_4$ (gfa = гексафторацетилацетон, dpm = дипивалоилметанат; Байдина и др., 2007) расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ внутри октаэдров Cu_6 варьируют в пределах 3.261—3.521 Å при среднем значении 3.407 Å, что вполне сопоставимо с аналогичными параметрами октаэдров Cu_6 в романорловите и хризоталлите. Таким образом, особенности кристаллической структуры романорловита могут указывать на интересные особенности самоорганизации минерального вещества в относительно низкотемпературных фумарольных ассоциациях, где присутствие молекул воды и гидроксил-ионов приводит к образованию новых ранее неизвестных в минералах структурных группировок.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, гранты 14-17-00071 (в части исследования обогащенной Pb разновидности романорловита) и 14-17-00048 (в части исследования голотипа романорловита). Рентгеновское изучение обогащенной Pb разновидности минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Список литературы

- Байдина И. А., Громилов С. А., Стабников П. А. Строение шестиядерного β -дикетонатного комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48. № 2. С. 379—384.
- Кривовичев С. В., Филатов С. К., Армбрустер Т., Панкратова О. Ю. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})_3\text{O}(\text{SeO}_3)\text{Cl}_5$ — нового соединения с разной валентностью меди // Докл. РАН. 2004. Т. 399. С. 356—358.
- Пеков И. В., Кривовичев С. В., Чуканов Н. В., Янакурт В. О., Сидоров Е. Г. Авдонинит: новые данные, кристаллическая структура и уточненная формула $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // ЗРМО. 2015. В. 3. С. 55—69.
- Пеков И. В., Янакурт В. О., Бритвин С. Н., Вигасина М. Ф., Лыкова И. С., Зубкова Н. В., Кривовичев С. В., Сидоров Е. Г. Романорловит — новый гидроксохлорид меди и калия с вулкана Толбачик, Камчатка, Россия // ЗРМО. 2016. № 4. С. 36—46.
- Семенова Т. Ф., Рождественская И. В., Филатов С. К., Вегасова Л. П. Кристаллическая структура нового минерала пономаревита // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. С. 427—430.
- Чуканов Н. В., Мурашко М. Н., Задов А. Е., Бушмакин А. Ф. Авдонинит $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из вулканических эксгаляций и зоны техногенеза колчеданных месторождений // ЗРМО. 2006. № 3. С. 38—42.

References

- Agilent Technologies. CrysAlisPro Software system, version 1.171.35.21, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK. 2012.
- Baidina I. A., Gromilov S. A., Stabnikov P. A. Structure of the hexanuclear $\text{Cu}(\text{II})$ β -diketonate complex. *J. Structural Chem.* 2007. Vol. 48. P. 372—378.
- Bruker AXS. APEX-2. Madison, Wisconsin, USA, 2005.
- Chukanov N. V., Murashko M. N., Zadov A. E., Bushmakina A. F. Avdoninite, $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from volcanic exhalations and from the zone of technogenesis at massive sulfide ore deposits. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2006. N 3. P. 38—42 (in Russian).
- De Boer J. J., Bright D., Helle J. N. The structure of the potassium salt of μ_4 -oxo-hexa- μ -chloro-tetra(chlorocuprate(II)), $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$. *Acta Crystallographica*. 1972. Vol. B28. P. 3436—3437.
- Giacovazzo C., Scandale E., Scordari F. The crystal structure of chlorothionite $\text{CuK}_2\text{Cl}_2\text{SO}_4$. *Z. Kristallogr.* 1976. Bd 144. S. 226—237.
- Hathaway B. J. Copper. In: *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, Pergamon, Oxford. 1987. Vol. 5. P. 533—774.

Hawthorne F. C., Cooper M. A., Grice J. D., Roberts A. C., Hubbard N. Description and crystal structure of bobkingite, $\text{Cu}_5^{2+}\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, a new mineral from New Cliffe Hill Quarry, Stanton-under-Bardon, Leicestershire, UK. *Miner. Mag.* **2002**. Vol. 66. P. 301—311.

Jahn H. A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proc. Roy. Soc.* **1937**. Vol. A161. P. 220—235.

Krivovichev S. V., Filatov S. K., Armbruster T., Pankratova O. Yu. Crystal structure of $\text{Cu(I)Cu(II)}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{Cl}_5$ — a new mixed-valence copper(I/II) compound. *Doklady USSR Acad. Sci.* **2004**. Vol. 399. P. 356—358 (in Russian).

Krivovichev S. V., Filatov S. K., Vergasova L. P. The crystal structure of ilinskite, $\text{NaCu}_5\text{O}_2 \cdot (\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$, and review of mixed-ligand CuO_mCl_n coordination geometries in minerals and inorganic compounds. *Mineral. Petrol.* **2013**. Vol. 107. P. 235—242.

Malcherek T., Schlüter J. Structures of the pseudo-trigonal polymorphs of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *Acta Crystallographica*. **2009**. Vol. B65. P. 334—341.

Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Lykova I. S., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. Chrysothallite $\text{K}_6\text{Cu}_6\text{Ti}^{3+}\text{Cl}_{17}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Mineral. Mag.* **2015a**. Vol. 79. N 2. P. 365—376.

Pekov I. V., Krivovichev S. V., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Sidorov E. G. Avdoninite: new data, crystal structure and refined formula $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2015b**. N 3. P. 55—69 (in Russian).

Pekov I. V., Yapaskurt V. O., Britvin S. N., Vigasina M. F., Lykova I. S., Zubkova N. V., Krivovichev S. V., Sidorov E. G. Romanorlovite, a new copper and potassium hydroxochloride from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016a**. N 4. P. 36—46 (in Russian).

Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Lykova I. S., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. Sanguite, KCuCl_3 , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* **2016b** (in press).

Semenova T. F., Rozhdestvenskaya I. V., Filatov S. K., Vergasova L. P. Crystal structure of a new mineral ponomarevite. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1989**. Vol. 304. P. 427—430 (in Russian).

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

Поступила в редакцию
28 марта 2016 г.