

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 549..762.0

© Д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ, д. чл. С. К. ФИЛАТОВ, П. Н. ЧЕРЕПАНСКИЙ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЛЮМОКЛЮЧЕВСКИТА $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$

S. V. KRIVOVICHEV, S. K. FILATOV, P. N. CHEREPANSKY. CRYSTAL STRUCTURE
OF ALUMOKLYUCHEVSKITE $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9; e-mail: skrivovi@mail.ru

The crystal structure of unstable mineral alumoklyuchevskite $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ [monoclinic, $I2_1$, $a = 18.772(7)$, $b = 4.967(2)$, $c = 18.468(7)$ Å, $\beta = 101.66(1)^\circ$, $V = 1686(1)$ Å³] was refined to $R_1 = 0.131$ for 2450 unique observed reflections with $F \geq 4\sigma F_{obs}$. The structure is based upon oxocentered tetrahedra (OAlCu²⁺) linked into chains via edges. Each chain is surrounded by SO₄ tetrahedra, thus forming a structural complex. Each such complex is elongated along the b axis. Such type of crystal structure was also found in other fumarole minerals of the Great fissure Tolbachik eruption (GFTE, Kamchatka, Russia, 1975—1976), klyuchevskite, $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ and piypite, $K_2Cu_2O(SO_4)_2$.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоключевскит $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ был описан в 1995 г. (Gorskaya et al., 1995) и является алюминиевым аналогом ключевскита $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ (Вергасова и др., 1989). Ключевскит и алюмоключевскит — минералы вулканических эксгаляций из фумарол второго шлакового конуса Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатка, 1975—1976 гг.).

Алюмоключевскит встречается в виде темно-зеленых мелких длиннопризматических кристаллов до 1 мм длиной и менее 0.1 мм в толщину. В природных условиях минерал обнаружен в агрегатах с федотовитом $K_2Cu_3O(SO_4)_3$, теноритом CuO, лангбейнитом $K_2Mg_2(SO_4)$ и ламмеритом $Cu_3[(As,P)O_4]_2$.

По своей минералогии алюмоключевскит очень похож на ключевскит, оба минерала чрезвычайно неустойчивы на воздухе. Так, кристаллы алюмоключевскита покрываются белым налетом после нахождения на воздухе в течение недели, что, вероятно, связано с процессами гидратации (Gorskaya et al., 1995) и чрезвычайно затрудняет исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Съемка монокристалла алюмоключевскита производилась на монокристалльном дифрактометре Bruker CCD SMART 1K, оснащенный плоским CCD детектором, в университете г. Нотр-Дам (Индиана, США). Съемка массива интенсивностей продолжалась около 24 ч, и за это время кристалл частично гидратировался. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов на основе 432 рефлексов. Поправка на поглощение была введена путем моделирования формы кристалла

Кристаллохимические данные для структур алюмоключевскита, ключевскита и пийпита

Crystal chemical data for the structures of alumoklyuchevskite, klyuchevskite and piypite

Параметр	Алюмоключевскит	Ключевскит	Пийпит
$a, \text{Å}$	18.772(7)	18.6670(70)	13.60(2)
$b, \text{Å}$	4.967(2)	4.94(2)	13.60(2)
$c, \text{Å}$	18.468(7)	18.405(7)	4.98(1)
β°	101.66(1)	101.5(2)	90
$V, \text{Å}^3$	1686(1)	1663.15	921.1
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Тетрагональная
Пространственная группа/Z	$I2_14$	$I2_14$	$I4_12$
Плотность, г/см^3	3.04	2.98	2.76
$\mu, \text{мм}^{-1}$	7		6.73
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha / 0.71073$	$\text{MoK}\alpha / 0.71073$	$\text{MoK}\alpha / 0.71073$
Общее количество рефлексов	7114		1234
Независимых рефлексов	2450		706
Рефлексов с $F \geq 4\sigma_F$	1292	715	654
$R_1, \%$	13.1	12	3.5
S	1.152		

Таблица 2

Координаты атомов, изотропные тепловые параметры $U_{\text{iso}}(\text{Å})$
и суммы валентностей связей V (в. е. — валентные единицы)
в структуре алюмоключевскита $\text{K}_3\text{Cu}_3(\text{Al,Fe})\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

Atom coordinates x, y, z , isotropic displacement parameters $U_{\text{iso}}(\text{Å})$ and bond valence sums V
(v. u. — valence unite) in the structure of alumoklyuchevskite $\text{K}_3\text{Cu}_3(\text{Al,Fe})\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

Атом	x	y	z	U_{iso}	V
Cu(1)	0.1866(2)	0.0018(16)	0.5327(2)	0.0211(13)	1.98
Cu(2)	0.2600(2)	-0.0137(15)	0.4098(2)	0.0139(12)	2.18
Cu(3)	0.1693(2)	0.4850(14)	0.4167(2)	0.0129(11)	1.99
Me*	0.3025(4)	0.514(3)	0.5282(4)	0.020(3)	3.01
S(1)	0.1835(5)	0.503(3)	0.6259(5)	0.029(3)	6.12
S(2)	0.3309(4)	0.487(3)	0.3649(5)	0.014(2)	6.08
S(3)	0.0728(4)	-0.015(3)	0.3692(5)	0.013(2)	6.36
S(4)	0.4059(5)	0.024(3)	0.6022(5)	0.019(3)	6.25
K(1)	1/2	0.483(5)	1/2	0.031(3)	1.08
K(2)	0	0.464(4)	1/2	0.025(3)	0.83
K(3)	0.3700(4)	0.519(3)	0.7465(4)	0.020(2)	1.02
K(4)	0.4294(5)	0.037(3)	0.2776(5)	0.034(3)	1.29
O(1)	0.1838(15)	0.460(9)	0.7051(10)	0.04**	1.79
O(2)	0.1338(18)	0.356(7)	0.5718(19)	0.04**	2.24
O(3)	0.1607(14)	0.786(4)	0.6087(15)	0.017(7)	2.07
O(4)	0.2603(9)	0.480(8)	0.6170(12)	0.017(6)	2.09
O(5)	0.3563(11)	0.560(5)	0.4428(12)	0.005(6)	2.15
O(6)	0.3894(13)	0.434(7)	0.3248(15)	0.04**	2.08
O(7)	0.3124(17)	0.777(4)	0.3569(19)	0.033(9)	2.15

Таблица 2 (продолжение)

Атом	x	y	z	U_{iso}	V
O(8)	0.2650(13)	0.329(6)	0.3417(17)	0.034(9)	1.98
O(9)	0.0067(17)	-0.048(9)	0.3160(18)	0.049(10)	2.01
O(10)	0.0901(17)	0.700(4)	0.3594(18)	0.034(9)	2.26
O(11)	0.0650(13)	0.024(8)	0.4453(10)	0.031(7)	1.85
O(12)	0.1311(18)	0.156(7)	0.3551(19)	0.036(9)	2.14
O(13)	0.4734(9)	0.028(7)	0.5763(12)	0.018(7)	2.00
O(14)	0.4147(12)	-0.005(9)	0.6823(13)	0.023(6)	1.92
O(15)	0.3845(16)	0.310(4)	0.5831(17)	0.028(8)	1.99
O(16)	0.3476(13)	0.8556(5)	0.5651(15)	0.025(8)	2.18
O(17)	0.232(2)	0.732(9)	0.480(2)	0.04**	2.23
O(18)	0.233(2)	0.231(9)	0.476(2)	0.04**	2.13

Примечание. * Заселенность позиции Al 0.64, Fe 0.36; ** значения зафиксированы при уточнении.

Таблица 3

Избранные длины связей в структуре алюмоключевскита

Selected bond lengths in the structure of alumoklyuchevskite

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Cu(1)—O(18)	1.88(4)	S(2)—O(8)	1.455(18)
Cu(1)—O(3)	1.90(3)	S(2)—O(6)	1.467(17)
Cu(1)—O(17)	1.95(4)	S(2)—O(5)	1.47(2)
Cu(1)—O(2)	2.21(4)	S(2)—O(7)	1.486(18)
Cu(1)—O(11)	2.52(2)	<S(2)—O>	1.47
Cu(1)—O(4)	3.02(4)		
<Cu(1)—O> (4)*	1.99	S(3)—O(12)	1.45(3)
<Cu(1)—O> (5)**	2.09	S(3)—O(11)	1.456(16)
<Cu(1)—O> (6)***	2.25	S(3)—O(10)	1.474(18)
		S(3)—O(9)	1.43(3)
Cu(2)—O(7)	1.84(3)	<S(3)—O>	1.45
Cu(2)—O(18)	1.86(4)		
Cu(2)—O(17)	1.95(4)	S(4)—O(16)	1.438(17)
Cu(2)—O(8)	2.13(3)	S(4)—O(13)	1.442(15)
Cu(2)—O(12)	2.57(3)	S(4)—O(14)	1.46(3)
Cu(2)—O(5)	2.77(2)	S(4)—O(15)	1.498(18)
<Cu(2)—O> (4)*	1.95	<S(4)—O>	1.46
<Cu(2)—O> (5)**	2.07		
<Cu(2)—O> (6)***	2.19	K(1)—O(5)	2.72(2) x2
		K(1)—O(13)	2.76(3) x2
Cu(3)—O(18)	1.92(4)	K(1)—O(15)	3.02(3) x2
Cu(3)—O(17)	1.92(4)	K(1)—O(13)	3.14(4) x2
Cu(3)—O(10)	1.96(3)	<K(1)—O>	2.91
Cu(3)—O(12)	2.04(3)		
Cu(3)—O(8)	2.60(3)	K(2)—O(2)	2.65(3) x2
Cu(3)—O(11)	3.12(3)	K(2)—O(11)	2.79(3) x2
<Cu(3)—O> (4)*	1.96	<K(2)—O>	2.72

Таблица 3 (продолжение)

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
<Cu(3)—O> (5)**	2.09		
<Cu(3)—O> (6)***	2.26	K(3)—O(1)	2.64(4)
		K(3)—O(9)	2.65(3)
Al—O(17)	1.80(4)	K(3)—O(4)	2.83(2)
Al—O(16)	1.96(3)	K(3)—O(14)	2.85(4)
Al—O(15)	1.95(3)	K(3)—O(14)	3.05(4)
Al—O(4)	1.97(2)	K(3)—O(3)	3.07(3)
Al—O(18)	2.02(4)	K(3)—O(1)	3.15(4)
Al—O(5)	2.05(2)	<K(3)—O>	2.89
<Al—O>	1.96		
		K(4)—O(6)	2.34(3)
S(1)—O(2)	1.42(4)	K(4)—O(10)	2.61(3)
S(1)—O(1)	1.478(17)	K(4)—O(14)	2.88(2)
S(1)—O(3)	1.486(18)	K(4)—O(13)	2.94(2)
S(1)—O(4)	1.487(15)	K(4)—O(9)	3.09(4)
<S(1)—O>	1.47	K(4)—O(12)	3.12(4)
		K(4)—O(7)	3.15(3)
		<K(4)—O>	2.88

Примечание. Приведены данные для 4(*) , 5(**) и 6 (***) кратчайших связей Cu—O.

эллипсоидом. Обработка интенсивностей и вычисление структурных факторов производились при помощи программы SAINT. Структура решена прямыми методами в пространственной группе $I2$ и уточнена на основе 1292 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$ до значения фактора сходимости $R_1 = 0.13$. Кристаллохимические данные для алюмоключевскита и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и изотропные тепловые параметры — в табл. 2, избранные длины связей — в табл. 3.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Координационные полиэдры и их связь между собой. На рис. 1 изображены координационные полиэдры Cu, Al и S. Каждый из четырех атомов S в структуре алюмоключевскита окружен четырьмя атомами O, расположенными по вершинам тетраэдра. Средние длины связей в тетраэдре SO_4^{2-} составляют: $\langle S(1)—O \rangle = 1.47 \text{ Å}$, $\langle S(2)—O \rangle = 1.47 \text{ Å}$, $\langle S(3)—O \rangle = 1.45 \text{ Å}$, $\langle S(4)—O \rangle = 1.46 \text{ Å}$ (табл. 3).

В структуре три независимых атома Cu^{2+} . Во всех полиэдрах Cu(1)—Cu(3) выделяется по 4 коротких экваториальных связи Cu—O, их средние значения равны: $\langle Cu(1)—O \rangle = 1.99$, $\langle Cu(2)—O \rangle = 1.95$, $\langle Cu(3)—O \rangle = 1.96 \text{ Å}$. Пятые связи заметно длиннее: Cu(1)—O = 2.52, Cu(2)—O = 2.57, Cu(3)—O = 2.60 Å (табл. 3). Шестые связи на 0.5 Å длиннее пятых для Cu(1) и Cu(3), поэтому эти полиэдры можно считать пятивершинниками (рис. 1). Для Cu(2) шестая связь лишь на 0.2 Å превосходит пятую, и поэтому полиэдр Cu(2) можно рассматривать как сильно деформированный октаэдр (рис. 1).

Атом Al имеет гораздо более правильную октаэдрическую координацию со средней длиной связи $\langle Al—O \rangle = 1.96 \text{ Å}$ (рис. 3).

Полиэдры атомов калия различны: K(1) окружен восемью атомами кислорода, попарно связанными элементами симметрии, с длинами связей от 2.72 до 3.14 Å и средней длиной 2.91 Å. K(2) окружают четыре атома кислорода, также попарно симмет-

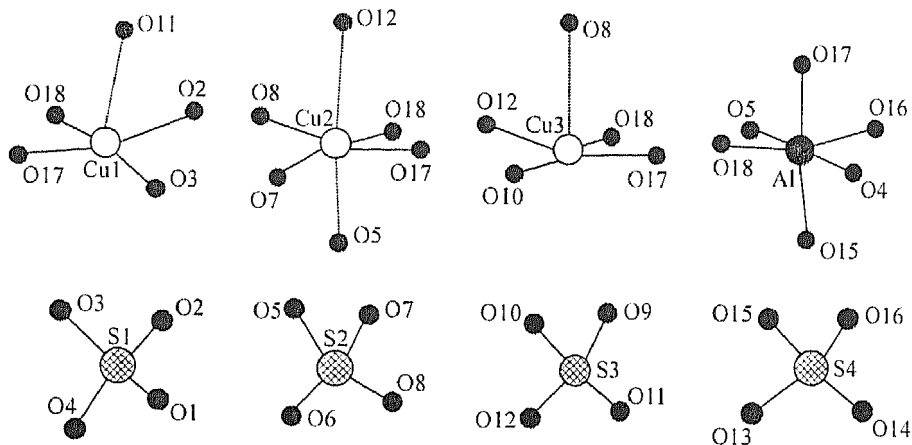


Рис. 1. Координационные полиэдры Cu, Al и S в кристаллической структуре алюмоключевскита.

Fig. 1. Coordination polyhedra of Cu, Al and S in crystal structure of alumoklyuchevskite.

ричные; длины связей от 2.65 до 2.79 Å, средняя длина 2.72 Å. Каждый из атомов K(3) и K(4) окружен семью атомами O. Для K(3) кратчайшая связь имеет длину 2.64 Å, а наиболее длинная 3.15 Å, среднее значение равно 2.89 Å; для K(4) кратчайшая связь 2.34 Å, наиболее длинная 3.15 Å, а среднее значение равно 2.88 Å (табл. 3).

Алюмоключевскит относится к группе минералов, основу которых составляют комплексы оксоцентрированных тетраэдров (Кривовичев, Филатов, 2001). Структуру можно описать на основе цепочек оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OAlCu}_3]^{7+}$, в центре которых находится один из двух дополнительных атомов кислорода (O17 или O18). Оксоцентрированные тетраэдры соединены в цепочки через ребра (рис. 3, а).

Через связи Cu—O и Al—O оксоцентрированные тетраэдры соединяются с тетраэдрами SO_4^{2-} . Цепочки вытянуты вдоль оси *b* (рис. 3, а). Катионы K^+ расположены в пространстве между цепочками. На рис. 2 показан вид цепочки в плоскости, перпендикулярной удлинению.

Баланс валентностей. Расчет баланса валентности связей производился для уже оубликованных коэффициентов (Breese, O'Keefe, 1991). Суммы валентностей связей оказались близкими к номинальным значениям валентности: Cu — от 1.98 до 2.18, S — от 6.08 до 6.36, K — от 0.83 до 1.29, O — от 1.79 до 2.26. Для Al расчет проводился с учетом того, что заселенность этой позиции алюминием составляет 64 %, а остальные 36 % — Fe^{3+} . Сумма валентных усилий на атоме Al 3.01 почти равна формальной валентности алюминия 3+.

Родственные структуры. Алюмоключевскит изоструктурен ключевскиту $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ и подобен по кристаллическому строению пийпиту $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$. В ключевските по сравнению с алюмоключевскитом большая часть атомов Al замещена Fe^{3+} . Это замещение в соответствии с близостью радиусов ионов Al (0.53 Å) и Fe^{3+} (0.64 Å) (Shannon, 1976) не приводит к различиям параметров и объема кристаллической решетки, существенно выходящим за пределы погрешностей определения (табл. 1).

Структурные типы ключевскита и пийпита объединяет общий мотив (рис. 2, 3). Как и в ключевските, основу структуры пийпита составляют цепочки оксоцентрированных тетраэдров, соединенных через ребра и окруженных тетраэдрами SO_4 .

Искажения реберносвязных тетраэдров. Яркой характерной чертой реберносвязных тетраэдров являются устойчивые вариации длины поделенного ребра и опирающихся на него центральных углов связей (Кривовичев, Филатов, 2001). В цитируемой работе показано, что объединение двух тетраэдров OA_4 через общее ребро AA приводит к сближению центральных атомов кислорода O. Вынужденно сближаемые таким образом атомы O, имеющие одинаковый знак заряда при заметной

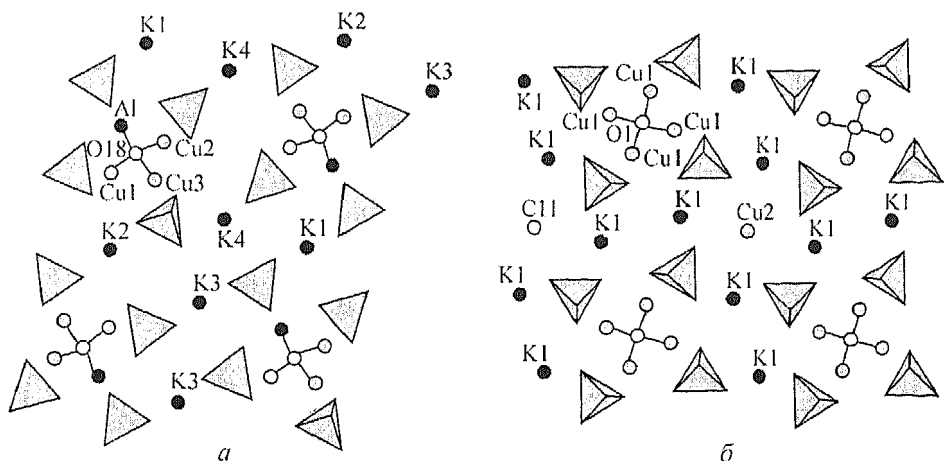


Рис. 2. Структуры алюмоклучевскита (аналогично ключевскита) (а) и пийпита (б) в плоскости, перпендикулярной цепочкам оксоцентрированных тетраэдров.

Fig. 2. Structures of alumoklyuchevskite and, as in much the same way, klyuchevskite (a) and piypite (b) in the plane perpendicular to chains of oxocentred tetrahedra.

степени ионности связи О—А в тетраэдрах, расталкиваются, т. е. стремятся удалиться друг от друга и тем самым уменьшить кулоновский эффект расталкивания. Частично проблема решается за счет уменьшения центральных углов АОА, опирающихся на поделенное ребро АА, что приводит к уменьшению величины поделенного ребра (рис. 4). Величина этого эффекта существенно зависит от размера атомов металла А, расположенных в вершинах тетраэдров (лигандов): чем меньше лиганд А, тем ближе друг к другу подходят центральные атомы О и тем в большей степени они расталкиваются, искажая тетраэдры, т. е. уменьшая поделенное ребро и опирающиеся на него валентные углы. На рис. 4 схематически показано, что этот эффект искажения тетраэдров слабо проявляется в случае крупных лигандов А (рис. 4, б) и сильно — при мелких лигандах (рис. 4, а).

Конкретные примеры искажения тетраэдров OA_4 ($A = Cu, Fe^{3+}, Al$) вследствие их объединения через общие ребра в цепочку дает кристаллическая структура алюмоклучевскита. Так, угол $Al—O(18)—Cu(3)$ равен 95° (рис. 4, а), т. е. оказывается намного меньше угла в правильном тетраэдре 109.5° и меньше среднего значения 105.3°

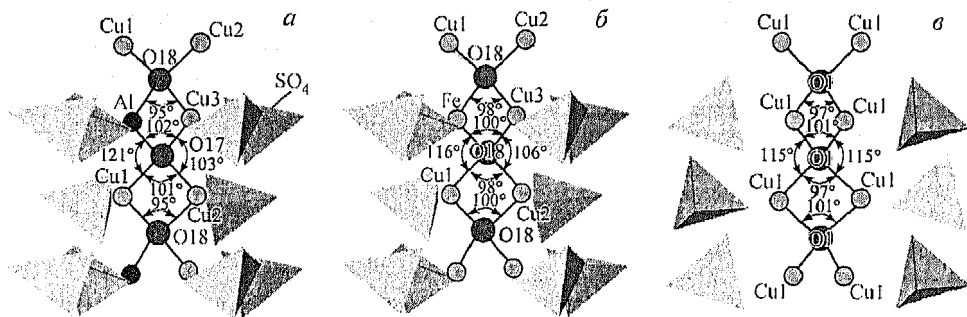


Рис. 3. Углы связей на кислороде в оксоцентрированных тетраэдрах для структур алюмоклучевскита (а), ключевскита (б) и пийпита (в).

Fig. 3. Angles of bonds upon oxygen in oxocentred tetrahedra in structures of alumoklyuchevskite (a), klyuchevskite (b) and piypite (c).

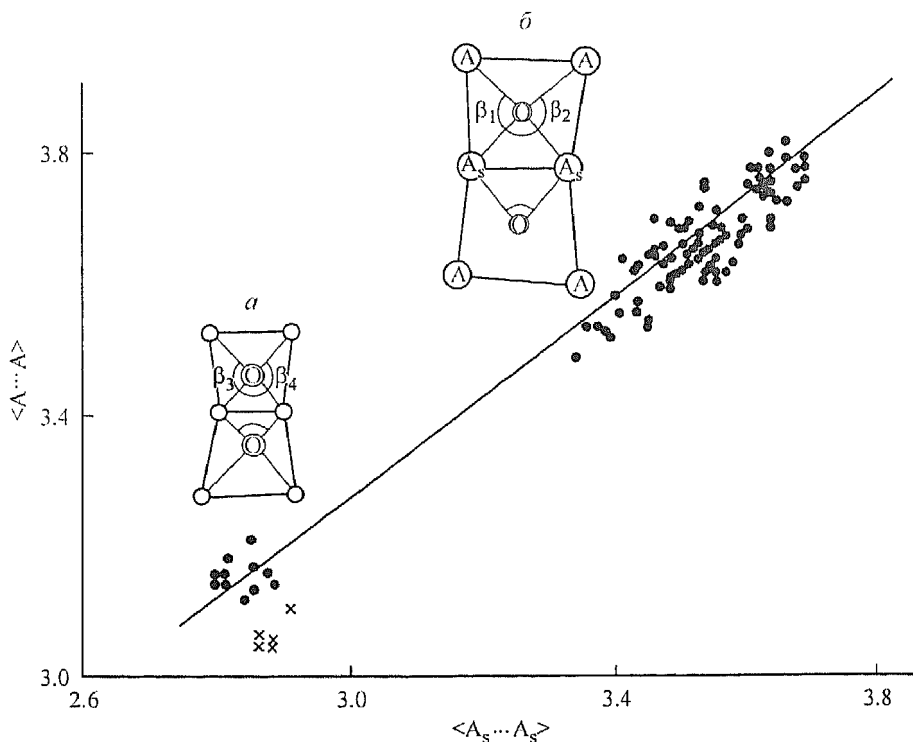


Рис. 4. Зависимость длины $A_s \dots A_s$ поделенного ребра от среднего значения длины ребра $A \dots A$ в анионоцентрированном тетраэдре (Кривовичев, Филатов, 2001) и сравнительное искажение оксоцентрированных тетраэдров для мелких (*a*) и крупных (*b*) катионов.

Добавлено: крестики — данные для пяти оксоцентрированных тетраэдров структур алюмоключевскита, ключевскита и пийпита.

Fig. 4. Dependence of length $A_s \dots A_s$ of a shared edge on average value of the edge length $A \dots A$ in the anion-centered tetrahedron (Krivovichev, Filatov, 2001) and comparative distortion of oxocentered tetrahedron for small (*a*) and large (*b*) cations.

центральных углов в данном тетраэдре OCu_3Al . Другой центральный угол $Al-O(17)-Cu(3) = 102^\circ$, также опирающийся на поделенное ребро $Al-Cu(3)$ (рис. 3, *a*), то же оказывается сильно заниженным относительно среднего значения.

Следствием отмеченного уменьшения валентных углов вдоль оси цепочки является увеличение аналогичных углов в перпендикулярной плоскости, опирающихся на неподеленные ребра аналогичных углов в перпендикулярной плоскости, опирающихся на неподеленные ребра (рис. 4, *a*). Так, угол $Al-O(17)-Cu(1)$ равен 121° . Правда, эта тенденция менее устойчива, и другой такой угол $Cu(3)-O(17)-Cu(2) = 103^\circ$ оказывается меньше среднего значения 109.5° .

Что же касается длины поделенного ребра $Al-Cu(3)$ в алюмоключевските (рис. 3, *a*), то она составляет 2.904 \AA . Таким образом, ребро оказывается укороченным по сравнению со средним значением 3.078 \AA ребер в тетраэдре, как и другое поделенное ребро $Cu-Cu = 2.884 \text{ \AA}$ (рис. 3, *a*; табл. 4).

Особый интерес представляет сопоставление трех описываемых родственных минералов близкого строения и одинакового генезиса. Все искажения реберно связанных тетраэдров, обнаруженные в структуре алюмоключевскита, воспроизводятся в структурах ключевскита и пийпита (табл. 4), причем воспроизведение оказывается почти абсолютным. Фактически при таких минимальных различиях длин поделенных ребер и опирающихся на них валентных углов нет возможности оценить влияние

Характеристика искажений оксцентрированных тетраэдров OA_4 , имеющих поделенные ребра в кристаллических структурах алюмоключевскита и родственных соединений

Deformation of oxocentered tetrahedra OA_4 with shared edges in crystal structures of alumoklyuchevskite and related compounds

Параметр	Алюмоключевскит		Ключевскит		Пийпит OCu_4
	O(17)Cu ₃ Al	O(18)Cu ₃ Al	O(17)Cu ₃ Fe	O(18)Cu ₃ Fe	
A_s-O-A_s , (°)	99	98	99	99	99
A_s-O-A_s , (°)	112	112	111	110	115
$\langle A_s...A_s \rangle$, Å	2.904(9)	2.904(9)	2.918(6)	2.918(6)	2.936(4)
	2.884(6)	2.884(6)	2.899(4)	2.899(4)	
$\langle A...A \rangle$, Å	3.022	3.042	3.031	3.022	3.089

размера атомов металла на величину искажения. Но поскольку алюмоключевскит и ключевскит изоструктурны, то можно надеяться, что в них обнаружатся даже мелкие различия.

Как отмечалось выше, искажения реберно связанных тетраэдров тем больше, чем меньше ионный радиус металла-лиганда (рис. 4). В паре ионов Al (0.53 Å) и Fe^{3+} (0.64 Å) меньшим является ион алюминия. Следовательно, можно ожидать, что искажения будут значительнее (хотя бы немного) для алюмоключевскита. Действительно, в табл. 4 видно, что алюмоключевскиту соответствует меньшая величина поделенного ребра Al—Cu = 2.904 Å по сравнению с длиной ребра Fe—Cu = 2.918(6) Å в ключевските, хотя это различие и не выходит за пределы погрешностей определения. Кроме того, оно могло быть следствием того, что величина среднего значения длин ребер в тетраэдре OCu_3Al 3.08 Å меньше, чем для тетраэдра OCu_3Fe 3.10 Å. Что же касается средних значений углов Al—O—Cu и Fe—O—Cu, опирающихся на поделенные ребра, то они оказались фактически неразличимыми по величине — 98.5 и 99°.

Поиск слабых различий в сопоставлении с пийпитом (табл. 4) затруднен в еще большей степени, поскольку алюмоключевскит и ключевскит, с одной стороны, и пийпит — с другой, относятся к разным структурным типам, а размеры ионов металлов сопоставимы: ионный радиус $R(Cu^{2+})$ для координационного числа (КЧ) 5 равен 0.65 Å, для квадратной координации кислородом КЧ = 4 — 0.57 Å (Shannon, 1976).

Завершая анализ искажений реберно связанных тетраэдров OA_4 , можно сделать следующие выводы. 1. Алюмоключевскит, ключевскит и пийпит устойчиво проявляют заниженные величины поделенных ребер и опирающихся на них центральных углов по отношению к средним значениям в тетраэдре. 2. Эти отклонения от средних значений имеют практически одинаковые величины в рассматриваемых минералах вследствие близости размеров ионов Al (КЧ = 6), Fe^{3+} (КЧ = 6) и Cu^{2+} (КЧ = 4 или 5): 0.59 ± 0.06 Å.

В монографии С. В. Кривовичева и С. К. Филатова (2001) подобный анализ выполнен для большого диапазона размеров ионов и соответственно получен больший диапазон средних искажений тетраэдров. В частности, для мелкого иона Cu^{2+} ($R_{IV} = 0.5$ Å) искажения больше (поделенное ребро 2.82 Å при среднем значении ребер в тетраэдре 3.14 Å; опирающийся на поделенное ребро центральный угол 93.5° при среднем значении углов в тетраэдре 109.6°), чем для крупного Pb^{2+} ($R_{VI} = 1.19$ Å) (3.61 Å при 3.76 Å и 103.1° при 109.5°). В среднем искажения составили примерно 12 % для мелкого Cu^{2+} и примерно 5 % для крупного Pb^{2+} .

В работе С. В. Кривовичева и С. К. Филатова (1999) на основании анализа 118 симметрично независимых тетраэдров из 84 кристаллических структур предложен

график зависимости длины поделенного ребра $A_8 \cdots A_8$ от среднего расстояния $\langle A \cdots A \rangle$ для оксоцентрированных тетраэдров (OA_4) (рис. 4). Нами на этот график нанесены экспериментальные точки (крестики на рис. 4) для пяти независимых оксоцентрированных тетраэдров алюмоключевскита (2 тетраэдра), ключевскита (2) и пийпита (1) в соответствии с данными табл. 4. Видно, что наши данные кучно ложатся вблизи графика, регулярно отклоняясь от него в сторону сближения длин поделенных ребер и средних значений для ребер в тетраэдре OA_4 . К сожалению, объяснения этой небольшой, но устойчивой аномалии найти пока не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расшифрована кристаллическая структура минерала вулканических эксгаляций алюмоключевскита $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$. Как и предполагалось (Горская и др., 1995), минерал оказался изоструктурным ключевскиту $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$. Стержнем структуры являются цепочки реберносвязных оксоцентрированных тетраэдров. Цепочки соединяются между собой тетраэдрами SO_4 и ионами К. Оксоцентрированные тетраэдры OCu_3Al искажены в соответствии с представлениями об искажениях тетраэдров, связанных через общее ребро. Аналогичные искажения выявлены в двух других минералах Толбачинского извержения 1975—1976 гг. — ключевските и пийпите $K_4Cu_4O_2(SO_4)_4(Na,Cu)Cl$.

Работа поддержана РФФИ (грант 06-05-64327) и программой Министерства науки и образования РФ (грант РНП 2.1.1.3077).

Список литературы

- Вергасова Л. П., Филатов С. К., Горская М. Г., Ананьев В. В., Шаров А. С.* Ключевскит $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ — новый минерал из вулканических возгонов // ЗВМО. 1989. № 1. С. 70—73.
- Кривовичев С. В., Филатов С. К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001.
- Филатов С. К., Вергасова Л. П.* О дискретности каратинита и приоритете пийпита // ЗВМО. 1989. № 3. С. 88—90.
- Филатов С. К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990.
- Brese N., O'Keefe M.* Bond valence parameters for solids // Acta Crystallogr. 1991. Vol. B47. P. 192—197.
- Effenger H., Zemann J.* The crystal structure of caratite // Miner. Mag. 1984. Vol. 48. P. 541—546.
- Gorskaya M. G., Filatov S. K., Rozhdestvenskaya I. V., Vergasova L. P.* The crystal structure of klyuchevskite, $K_3Cu_3(Fe,Al)O_2(SO_4)_4$, a new mineral from Kamchatka volcanic sublimates // Miner. Mag. 1992. Vol. 56. P. 411—416.
- Gorskaya M. G., Vergasova L. P., Filatov S. K., Rolich D. V., Ananiev V. V.* Alyumoklyuchevskite, $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$, a new oxysulphate of K, Cu, and Al from volcanic exhalations, Kamchatka, Russia // ЗВМО. 1995. № 1. С. 95—100.
- Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica. 1976. Vol. A32. P. 751—767.

Поступила в редакцию
24 мая 2007 г.