

УДК 549.742.1/2:548.3:536.42

МИНЕРАЛОГИЯ

Т.Ф. СЕМЕНОВА, И.В. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ,
С.К. ФИЛАТОВ, Л.П. ВЕРГАСОВАКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
НОВОГО МИНЕРАЛА ПОНОМАРЕВИТА $K_4Cu_4OCl_{10}$

(Представлено академиком В.И. Смирновым 6 X 1987)

Пономаревит — один из основных минералов [1] современного эксгальационного рудопроявления, формирующегося на конусах Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. [2]. Расшифровка его кристаллической структуры способствует выявлению форм переноса рудных компонентов, в частности меди, в вулканических газах.

Кристаллохимическая формула исследованного образца может быть представлена в виде $(K_{3,53}Na_{0,49})_{\Sigma 4,02}(Cu_{3,97}Zn_{0,03})_{\Sigma 4,00}O_{1,10}Cl_{9,82}$ [1]. Экспериментальный набор интенсивностей 2200 рефлексов с $I > 1,96\sigma_I$ получен на автоматическом монокристалльном дифрактометре $P2_1$, MoK_{α} , ω -метод сканирования, $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,806$, образец в форме одноосного эллипсоида размером $0,35 \times 0,35 \times 0,25$ мм³. Параметры элементарной ячейки: $a = 14,740(3)$, $b = 14,900(3)$, $c = 8,948(2)$ Å, $\beta = 104,79(2)^\circ$ — согласуются с порошковыми данными [1]. Возможные пространственные группы $C2/c$ или Cc , $Z = 4$, $\rho_* = 2,73$ г/см³, $\rho_3 = 2,78$ г/см³.

При получении структурных амплитуд учитывали факторы Лоренца, поляризации и ввели поправку на поглощение для сферы. Модель структуры получена с помощью прямых методов (комплекс MULTAN) и разностных синтезов Фурье (комплекс XTL, ЭВМ Нова-1200). Уточнение структуры проведено в пр.гр. $C2/c$ и Cc на ЭВМ СМ-4. Координаты атомов, полученные в обеих пр.гр., оказались близкими, но погрешности их определения и R -фактор были хуже в пр.гр. Cc . В результате для минерала выбрана пр.гр. $C2/c$. При уточнении использовалась весовая схема: $1/W = \sigma_F^2 + (0,01F_3)^2$, где $F_3 > 3,92\sigma_F$. На последних этапах уточнения проведена коррекция на поглощение по [3]. Уточнение структуры проведено в анизотропном приближении до $R = 0,038$ ($R_w = 0,047$) по 1848 рефлексам с $F > 25$ ($F_{\max} = 438$). Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2, на рис. 1 и 2.

Основу структуры пономаревита составляет тетраэдрический кластер меди $[Cu_4OCl_{10}]^{4-}$. Координация меди пятерная ($4Cl + O$) (рис. 1а). Атомы хлора образуют тетраэдр, три из них участвуют в мостиковой связи, а один является концевым. Тетраэдры $[CuCl_4]^{2-}$ уплощены, что соответствует искажениям характерного ян-теллеровского типа. Катионы меди в этих тетраэдрах приближены к концевому атому хлора: средние расстояния $Cu-Cl_{\text{мост}} = 2,410$ Å, $Cu-Cl_{\text{конц}} = 2,244$ Å, $Cl_{\text{мост}}-Cl_{\text{мост}} = 4,147$ Å, $Cl_{\text{мост}}-Cl_{\text{конц}} = 3,446$ Å. Такое смещение катионов меди подтверждается соответствующими углами связей (табл. 2). Четыре тетраэдра $[CuCl_4]^{2-}$ образуют полиядерный комплекс (рис. 1б), в котором атомы меди располагаются по вершинам практически правильного тетраэдра

Таблица 1

Координаты атомов ($\times 10^4$) и изотропные температурные коэффициенты ($\times 10^3$)

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}}$
Cu1	43862 (5)	29086 (5)	36773 (7)	171 (3)
Cu2	40822 (5)	14100 (5)	11418 (8)	196 (3)
K1	34083 (10)	12926 (10)	62424 (15)	280 (6)
K2	13154 (10)	7278 (9)	14001 (15)	259 (6)
Cl1	50000	41468 (14)	25000	274 (11)
Cl2	5220 (11)	27569 (11)	8479 (15)	250 (7)
Cl3	30406 (10)	20443 (12)	27378 (19)	275 (5)
Cl4	29454 (11)	5970 (11)	-4216 (16)	258 (6)
Cl5	37874 (11)	38144 (11)	51880 (16)	261 (7)
Cl6	50000	1969 (15)	25000	346 (11)
O	50000	21591 (35)	25000	154 (20)

*Анизотропные тепловые параметры можно получить у авторов.

Таблица 2

Межатомные расстояния (А) и валентные углы (градусы)

Связь	Длина	Угол	Величина
Cl1-Cl3	4,303 (2)	Cl1-Cu1-Cl3	130,04 (6)
Cl1-Cl2	4,055 (2)	Cl1-Cu1-Cl2	113,74 (5)
Cl2-Cl3	4,004 (2)	Cl2-Cu1-Cl3	114,35 (6)
Cl1-Cl5	3,378 (2)	Cl1-Cu1-Cl5	92,97 (5)
Cl2-Cl5	3,406 (2)	Cl2-Cu1-Cl5	93,47 (6)
Cl3-Cl5	3,427 (2)	Cl3-Cu1-Cl5	96,91 (6)
Cl2-Cl3	4,281 (2)	Cl2-Cu2-Cl3	122,05 (6)
Cl2-Cl6	4,206 (2)	Cl2-Cu2-Cl6	124,27 (6)
Cl3-Cl6	4,034 (2)	Cl3-Cu2-Cl6	109,93 (6)
Cl2-Cl4	3,421 (2)	Cl2-Cu2-Cl4	95,86 (6)
Cl3-Cl4	3,530 (2)	Cl3-Cu2-Cl4	95,12 (6)
Cl6-Cl4	3,512 (2)	Cl6-Cu2-Cl4	98,32 (6)
Cu1-Cu1	3,107 (1)	Cu1-O-Cu1	108,5 (2)
Cu1-Cu2	3,133 (1)	Cu1-O-Cu2	109,3 (2)
Cu1-Cu2	3,150 (1)	Cu1-O-Cu2	110,1 (2)
Cu2-Cu2	3,144 (1)	Cu2-O-Cu2	109,2 (2)
Cl1-O	2,962 (6)		
Cl2-O	2,900 (1)		
Cl3-O	2,954 (2)		
Cl6-O	2,924 (6)		

с межатомными расстояниями Cu-Cu = 3,107-3,150 А. Внутри комплекса расположен атом кислорода на среднем расстоянии Cu-O = 1,920 А. Углы Cu-O-Cu отклоняются не более чем на 1° от величины $109,47^\circ$, характерной для правильного тетраэдра (табл. 2). Мостиковые атомы хлора образуют довольно правильный октаэдр вокруг атома кислорода, межатомные расстояния $Cl_{\text{мост}}-Cl_{\text{мост}} = 4,004-4,303$ А.

вулканических газах. Таким образом, расшифровка кристаллической структуры пономаревита дает информацию для генетической минералогии, способствуя выявлению условий его образования из газовой фазы.

Авторы выражают большую признательность В.С. Фундаменскому за помощь в уточнении структуры на ЭВМ СМ-4.

Ленинградский государственный университет
Ленинградское научно-производственное
объединение "Буревестник"
Институт вулканологии
Дальневосточного отделения Академии наук СССР
Петропавловск-Камчатский

Поступило
12 X 1987

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф.* — ДАН, 1988, т. 300, № 5, с. 1197–1200.
2. Большое трещинное Толбачинское извержение / Под ред. С.А. Федотова, М.: Наука, 1984, 638 с.
3. *Walker N., Stuart D.* — Acta crust., 1983, vol. A39, p. 158–166.
4. *Кондратьев И.П., Ямпольская М.А., Симонов Ю.А. и др.* — Кристаллография, 1986, т. 31, № 4, с. 682–690.