

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕНИНГРАДИТА $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$

*Сийдра О.И.¹, Кривовичев С.В.¹, Армбрюстер Т.², Филатов С.К.¹,
Пеков И.В.³*

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
siidra@mail.ru, skrivovi@mail.ru, filatov@crystal.pu.ru;

²Laboratorium fuer chemische und mineralogische Kristallographie, Universitat Bern,
Switzerland, thomas.armbruster@krist.unibe.ch;

³Московский государственный университет, igorpekov@mtu-net.ru

Ленинградит является редким хлоридом меди и свинца, описанным впервые из fumarol Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатский полуостров, Россия) [1]. Минерал встречается в виде удлиненных кристаллов размерами менее 0.3 мм. Ленинградит ассоциирует с англезитом, гематитом, ламмеритом $\text{Cu}_3[(\text{As},\text{P})\text{O}_4]_2$ и толбачитом [2]. Минерал был назван в честь города Ленинграда (прежде и ныне Санкт-Петербург), где открыто уже более 30 новых минералов БТТИ. Целью данной работы являлось определение кристаллической структуры ленинградита.

Массив интенсивностей дифракционных максимумов был получен на дифрактометре Bruker SMART 1K CCD. Кристаллографические параметры минерала следующие: пространственная группа *Ibam*, $a = 9.005(7)$, $b = 11.046(9)$, $c = 9.349(7)$ Å, $V = 929.9(13)$ Å³, $Z = 4$. Структура уточнена до $R_I = 0.047$ по 1235 независимым рефлексам.

Структура ленинградита содержит один симметрично – независимый атом свинца, координированный четырьмя атомами кислорода и четырьмя атомами хлора. Координация катиона Pb^{2+} является симметричной, что не типично для оксохлоридов свинца [3,4].

Атомы Cu(1) и Cu(2) координируются четырьмя анионами O^{2-} , расположенными в вершинах плоских квадратов и двумя апикальными анионами Cl. Таким образом формируются вытянутые октаэдры $[\text{CuO}_4\text{Cl}_2]$. Подобная координация является типичной для смешанно-лигандных полиэдров Cu^{2+} и ранее наблюдалась также в аллохалькоселите и георгбокиите [5,6]. Октаэдрическая координация $[\text{CuO}_4\text{Cl}_2]$ искажена вследствие эффекта Яна-Теллера.

В структуре присутствует также один симметрично независимый катион V^{5+} , который координируется четырьмя атомами кислорода, образуя тетраэдры VO_4 , характерные для структур ванадатов.

Структура ленинградита может быть описана в терминах фундаментальных цепочек, состоящих из квадратов Cu^{2+}O_4 и V^{5+}O_4 тетраэдров. Цепочки параллельны оси *c* и их можно подразделить на два

типа (рис. 1). Первый тип, С', формируется квадратами $\text{Cu}(1)\text{O}_4$, тогда как второй, С'', состоит из квадратов $\text{Cu}(2)\text{O}_4$. Объединяясь через ванадатные группы, цепочки С' и С'' образуют трехмерный Cu-V каркас. В больших полостях каркаса располагаются катионы Pb^{2+} и Cl^- анионы.

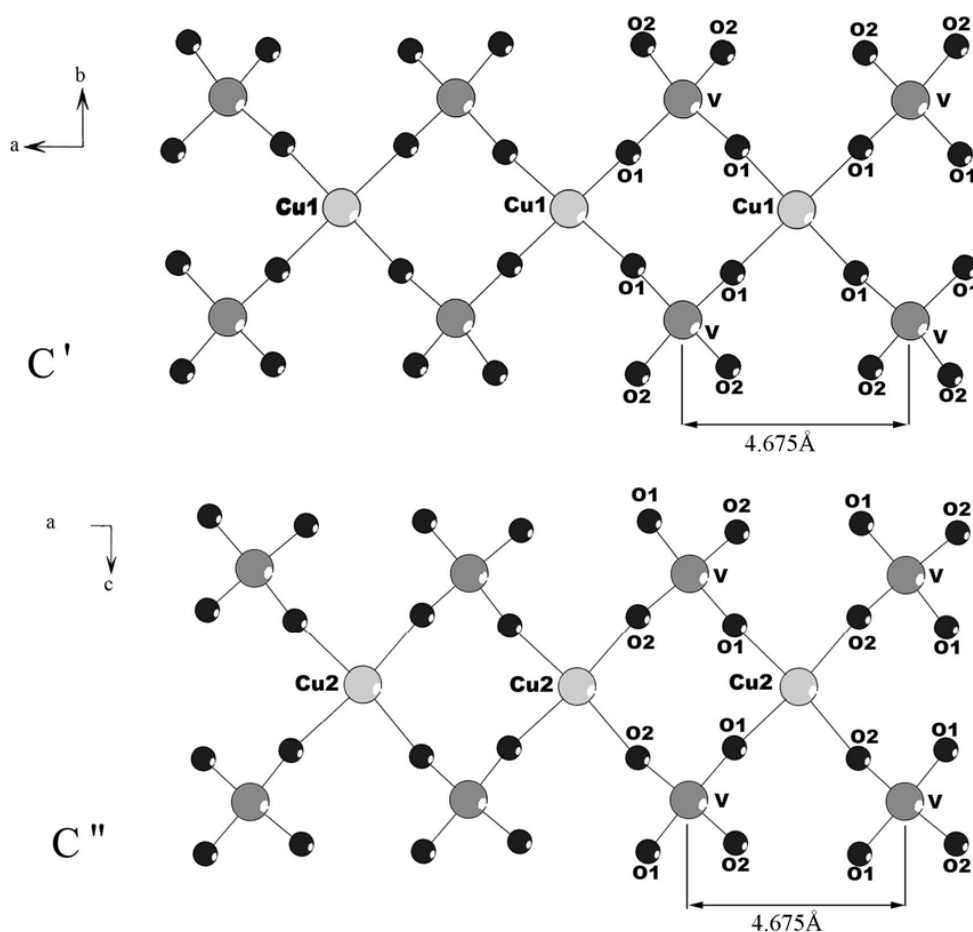


Рис.1. Два различных типа (обозначенных, как С' и С'') цепочек состоящих из тетраэдров VO_4 и квадратов CuO_4 в кристаллической структуре ленинградита.

Таким образом, ленинградит представляет собой пример эксгалационного минерала, структура, которого основана на трехмерном металлооксидном каркасе с каналами, занятыми изолированными хлоридными группами (в данном случае – PbCl_4). Подобным образом устроена структура аллохалькоселита $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, которая состоит из пористых металлооксидных слоев с полостями, занятыми $[\text{Cu}^+\text{Cl}_2]$ [5]. Такой принцип организации структуры («гость-хозяин») для некоторых эксгалационных минералов может являться результатом их образования из вулканических газов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (06-05-04000-ННИО_а) и «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. Семенова Т.Ф., Ананьев В.В. Ленинградит $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ – новый минерал вулканических эксгаляций // Доклады АН СССР. 1990. Т. 310. С. 1434-1437.
2. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новый минерал толбачит CuCl_2 // Доклады АН СССР. 1983. Т. 270. С. 415-417.
3. Krivovichev S.V., Burns, P.C. Crystal chemistry of lead oxide chlorides. I. Crystal structures of synthetic mendipite, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, and synthetic damaraite, $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ // Eur. J. Mineral. 2001. Vol. 13. P. 801-809.
4. Krivovichev S.V., Burns, P.C. Crystal chemistry of lead oxide chlorides. II. Crystal structure of $\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ // Eur. J. Mineral. 2002. Vol. 14. P. 135-140.
5. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C. & Vergasova, L.P. The crystal structure of allochalcocelite, $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, a mineral with well-defined Cu^+ and Cu^{2+} positions.// Can. Mineral. 2006. in press.
6. Krivovichev S.V., Shuvalov R.R., Semenova T.F., Filatov S.K. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. III. The crystal structure of georgbokiite // Z. Kristallogr. 1999. Vol. 214. P. 135-138.