

NEW Cu²⁺ COORDINATION POLYHEDRA IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF BURNSITE, KCdCu₇O₂(SeO₃)₂Cl₉

PETER C. BURNS[§]

Department of Civil Engineering and Geological Sciences, University of Notre Dame, 156 Fitzpatrick Hall, Notre Dame, Indiana 46556-0767, U.S.A.

SERGEY V. KRIVOVICHEV AND STANISLAV K. FILATOV

Department of Crystallography, Faculty of Geology, St. Petersburg State University, University Emb. 7/9, 199034 St. Petersburg, Russia

ABSTRACT

The crystal structure of burnsite, KCdCu₇O₂(SeO₃)₂Cl₉, a new mineral species from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia, has been solved by direct methods and refined on the basis of F^2 for all unique data collected with monochromatic MoK α X-radiation and a CCD (charge-coupled device) detector to an agreement factor ($R1$) of 1.9%, calculated using the 460 unique observed reflections ($|F_o| = 4\sigma_F$). The mineral is hexagonal, space group $P6_3/mmc$, a 8.7805(8), c 15.521(2) Å, V 1036.3(2) Å³, $Z = 2$. There are two non-equivalent Cu²⁺ cations in the structure of burnsite. The Cu(1) cation is coordinated by three atoms of O and three of Cl; this is the first example of this type of mixed-ligand Cu²⁺ ϕ_6 (ϕ : O²⁻, Cl⁻) octahedron in a mineral. The octahedron is (2 + 4)-distorted owing to the Jahn–Teller effect, in contrast to the vast majority of Cu²⁺ oxysalt minerals that contain (4 + 2)- distorted Cu²⁺ octahedra. The Cu(2) cation is coordinated by two O and three Cl anions arranged at the vertices of a trigonal bipyramid; this is the first occurrence of a mixed-ligand Cu²⁺O₂Cl₃ trigonal bipyramid in a mineral. The single symmetrically independent Cd²⁺ cation is coordinated by six Cl anions located at the vertices of a regular octahedron. The structure contains one symmetrically independent K cation that is coordinated by six Cl anions in a trigonal prismatic arrangement. There is one unique Se⁴⁺ cation that is strongly bonded to three O anions on one side of the cation, owing to the presence of a s^2 lone-electron pair. The structure is described both in terms of cation-centered polyhedra and oxocentered OCu₄ tetrahedra. The structure of burnsite is closely related to the structures of other natural copper oxide chloride selenites discovered in the Tolbachik fumaroles (chloromenite, georgbokiite, ilinskite).

Keywords: burnsite, crystal structure, copper selenites, oxocentered tetrahedra.

SOMMAIRE

Nous avons résolu la structure cristalline de la burnsite, KCdCu₇O₂(SeO₃)₂Cl₉, nouvelle espèce minérale provenant des fumaroles du volcan Tolbachik, péninsule de Kamchatka, en Russie, par méthodes directes, et nous l'avons affiné en utilisant les facteurs F^2 des réflexions uniques prélevées avec rayonnement monochromatique MoK α et un détecteur CCD à couplage de charges, jusqu'à un facteur de concordance ($R1$) de 1.9%, calculé pour les 460 réflexions uniques observées ($|F_o| = 4\sigma_F$). Il s'agit d'un minéral hexagonal, groupe spatial $P6_3/mmc$, a 8.7805(8), c 15.521(2) Å, V 1036.3(2) Å³, $Z = 2$. La structure contient deux cations non équivalents de Cu²⁺. Le cation Cu(1) est coordonné à trois atomes de O et trois de Cl; c'est en fait le premier exemple de ce type de ligand mixte Cu²⁺ ϕ_6 (ϕ : O²⁻, Cl⁻) octaédrique dans un minéral. L'octaèdre montre une distortion (2 + 4) due à l'effet Jahn–Teller, contrairement à la grande majorité d'oxysels de Cu²⁺, minéraux qui contiennent des octaèdres à Cu²⁺ montrant la distortion (4 + 2). Le cation Cu(2) est coordonné à deux atomes de O et trois anions de Cl aux coins d'une bipyramide trigonale. C'est le premier exemple d'un ligand mixte Cu²⁺O₂Cl₃ en bipyramide trigonale dans un minéral. Le cation unique Cd²⁺ est symétriquement indépendant et coordonné à six anions de Cl situés aux coins d'un octaèdre régulier. La structure contient un cation K symétriquement indépendant, coordonné par six anions Cl dans un agencement prismatique trigonal. Il y a un cation Se⁴⁺ unique avec fortes liaisons à trois atomes O d'un côté du cation, à cause de la présence d'une paire isolée d'électrons s^2 . Nous décrivons la structure à la fois en termes de polyèdres entourant un cation et de tétraèdres OCu₄ ayant un atome d'oxygène au centre. La structure de la burnsite montre des ressemblances étroites avec la structure d'autres sélénites chlorurés naturels de cuivre découverts dans les fumaroles à Tolbachik (chloromérite, georgbokiite, ilinskite).

(Traduit par la Rédaction)

Mots-clés: burnsite, structure cristalline, sélénites de cuivre, tétraèdres oxo-centrés.

[§] E-mail address: pburns@nd.edu