

Н. С. БЕКТУРГАНОВ¹, М. Р. БИСЕНГАЛИЕВА²,
Д. Б. ГОГОЛЬ², Ш. Т. ТАЙМАСОВА², Л. А. АЛЁШИНА³

(¹Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана, Казахстан,

²Институт проблем комплексного освоения недр, Караганда, Казахстан,

³Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия)

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПСЕВДОМАЛАХИТА

Аннотация. Произведено изучение и уточнение кристаллического строения природного минерала – основного фосфата меди псевдомалахита $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. Анализ структуры производился методом полно-профильного рентгенографического анализа с помощью программного комплекса PDWin. В результате получено хорошее согласование расчетных рентгенограмм с экспериментально измеренными, что позволило определить ряд структурных параметров минерала, в том числе индексы оси текстуры.

Ключевые слова: кристаллическая структура, полнопрофильный анализ, фосфат меди, псевдомалахит.

Тірек сөздер: кристалдық құрылым, толық бейінді рентгенографикалық сараптама, мыс фосфаты, псевдомалахит.

Keywords: crystal structure, full-profile analysis, copper phosphate, pseudomalachite.

Введение. Псевдомалахит относится к группе основных фосфатов меди, в которую также входят корнетит, тагилит и другие природные минералы. Вопрос о структуре и свойствах природных фосфатов меди обсуждается в научной литературе достаточно долгое время. Вследствие сходства облика и кристаллического строения у минералов этой группы, а также наличия полиморфизма и переменного содержания воды существовала неопределенность в описании минералов и их кристаллохимических формулах. Как правило, это приводило к отсутствию надежных данных об их физико-химических характеристиках. В настоящей работе описаны результаты кристаллографических исследований структуры одного из фосфатов меди – псевдомалахита $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$.

Описание образца и методики эксперимента. Образец природного фосфата меди, исследованный в данной работе, первоначально был идентифицирован как элит [1]. Дальнейшие исследования образца установили соответствие кристаллографических параметров его элементарной ячейки известным структурным данным по псевдомалахиту [ASTM, 13-28]. Химический анализ образца фосфата меди выполнен ЦХЛ Института геологии рудных месторождений РАН (ИГЕМ РАН), анализ № 3910. Также дополнительно методом рентгеноспектрального анализа определено содержание основных элементов (массовая фракция): 0,514 Cu и 0,100 P (АСИЦ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского», анализ № 6nh 13-1) и выполнен полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ образца на спектрометре Axios Advanced (ЦЛАВ Института геохимии и аналитической химии им. Вернадского).

Кристаллическая структура природного образца псевдомалахита изучена в работе [2]. Структура псевдомалахита состоит из искаженных медекислородных октаэдров и изолированных тетраэдрических фосфатных групп. Ионы OH связаны с тремя атомами Cu в углах треугольника; этот треугольник образует основу тригональной пирамиды, в которой OH-ион занимает вершину. Было высказано предположение, что протон в OH-ионе должен располагаться за пределами плоскости атомов Cu и скорее всего не связан ни с какими кислородными связями. В химических анализах псевдомалахита разных месторождений содержание воды колеблется от ее отсутствия до четырех молекул на одну формульную единицу, причем она не является частью структуры, так как в противном случае минерал представлял бы собой цеолит. Поскольку автору работы [2] не удалось точно определить позиции молекул воды в структуре псевдомалахита, им было высказано предположение, что они, вероятнее всего, располагаются в каналах параллельно оси *b* между рядами фосфатных групп.

Для окончательного подтверждения соответствия исследованного природного фосфата меди кристаллохимической формуле псевдомалахита $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ был выполнен кристаллографи-

ческий анализ структуры образца. Рентгенограмма образца фосфата меди получена на дифрактометре ДРОН-6.0 в $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) в интервале углов рассеяния 2θ от 3 до 145° . Кристалл-монохроматор (пиролитический графит) установлен в первичных лучах.

Результаты и обсуждение

Результаты качественного фазового анализа (КФА), выполненного с помощью программы QUAN программного комплекса PDWin, приведены в таблице 1 в сравнении с данными [3, 4]. Как видно из таблицы 1, наилучшим образом межплоскостные расстояния совпадают с данными работы [4].

Таблица 1 – Межплоскостные расстояния, \AA , рассчитанные из рентгенограммы образца, в сравнении с аналогичными данными картотеки PDWin.mdb

Наш образец	8-163 [3]	13-28 [3]	36-408 [4]
4.7589	4.75	4.78	4.768
4.4663	4.48	4.49	4.476
4.2553			4.258
3.4563	3.46	3.46	3.447
3.2746	3.27		3.283
3.2404		3.256	3.244
3.1097	3.12	3.11	3.115
3.0505	3.04	3.05	3.06
2.9729	2.97	2.98	2.98
2.9250	2.93	2.92	2.931
2.8678	2.85	2.867	2.875
2.8297		2.832	2.838
2.7171	2.72	2.724	2.725
2.6939		2.7	2.701
2.5628	2.56	2.561	2.566
2.5412			2.548
2.4682		2.468	2.471
2.4312		2.443	2.435
2.4163	2.42	2.418	2.419
2.3877	2.39	2.386	2.392
2.3202	2.32	2.324	2.322
2.2355	2.23	2.234	2.239
2.2141			2.2184
2.1945	2.19	2.196	2.1983
2.1512			2.1561
2.1275	2.12	2.129	2.1306
2.0924	2.09	2.094	2.0955
2.0303			2.0351
2.0161	2.01	2.018	2.018
1.9929		1.993	1.9981
1.9624	1.96	1.961	1.9638
1.9449	1.94	1.945	1.9476
1.8998		1.906	
1.8665			1.8705
1.8560	1.85	1.855	1.8589
1.8129		1.816	1.8169
1.7931		1.791	1.7929

Наш образец	8-163 [3]	13-28 [3]	36-408 [4]
1.7635	1.76	1.765	1.7662
1.7561			1.7545
1.7395			1.7425
1.7315	1.73	1.73	1.7351
1.7214			1.725
1.7048		1.703	1.7079
1.6908		1.692	1.6945
1.6776			1.6794
1.6677	1.67	1.67	1.671
1.6312			1.6336
1.6203	1.62	1.624	1.6238
1.6055			
1.5951	1.6		1.5982
1.5767			1.5783
1.5687			1.5709
1.5566	1.56		1.559
1.5271	1.53		1.5294
1.5040	1.5		1.5064
1.4902	1.49		1.4923
1.4636	1.46		1.4661
1.4526			1.4525
1.4300	1.43		1.4329
1.4156			1.4171
1.4019			1.4002
1.3925	1.39		1.394
1.3677	1.37		1.369
1.3616			1.3612
1.3506	1.35		1.353
1.3300			1.333
1.3191	1.32		1.322
1.3174			1.3189
1.3087			1.3116
1.2994			
1.2864			
1.2708			1.2729
1.2569			1.256
1.2392			

В оригинальных работах приводятся кристаллографические характеристики (таблица 2) и координаты атомов для трех фаз псевдомалахита (таблица 3) [2, 5-7]. Из таблицы 2 следует, что периоды элементарной ячейки всех трех фаз соотносятся следующим образом: $a_1 \approx c_2 \approx a_3$; $b_1 \approx \sqrt{2}b_2 \approx b_3$; $c_1 \approx 2a_2 \approx 2c_3$.

Таблица 2 – Кристаллографические характеристики фаз псевдомалахита

Фаза, ссылка	1, [2]	1, [5]	2, [6]	3, [7]
$a, \text{\AA}$	4.4700	4.4728	9.1860	4.4450
$b, \text{\AA}$	5.7500	5.7469	10.684	5.8730
$c, \text{\AA}$	17.080	17.032	4.4610	8.6680
$\alpha, {}^\circ$	90	90	90	103.62
$\beta, {}^\circ$	91.000	91.043	92.310	90.350
$\gamma, {}^\circ$	90	90	90	93.02
$V, \text{\AA}^3$	438.920	437.730	437.460	219.570
$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	4.32	4.32	4.34	4.32
пр. гр. симм.	$P\bar{1}2(1)/c\bar{1}$	$P\bar{1}2(1)/c\bar{1}$	$P21/a$	$P-1$

Таблица 3 – Координаты x, y, z атомов фаз псевдомалахита (в долях периодов элементарной ячейки)

[5]				[2]			
атом	x/a	y/b	z/c	атом	x/a	y/b	z/c
Cu1	0.00000	0.00000	0.00000	Cu1	0.00000	0.00000	0.00000
Cu2	0.04610	0.47260	0.08560	Cu2	0.04800	0.47200	0.08530
Cu3	-0.01710	0.32870	0.25705	Cu3	0.98600	0.32900	0.25700
P	0.52550	0.09420	0.13480	P	0.51800	0.09400	0.13500
O1	0.71090	0.15610	0.06220	O1	0.18200	0.31800	0.98600
O2	0.32420	0.30590	0.15110	O2	0.15200	0.06900	0.31700
O3	0.74050	0.07620	0.20770	O3	0.71000	0.15500	0.06400
O4	0.34870	0.87250	0.12470	O4	0.32000	0.30700	0.15300
O-H5	0.17220	0.32010	-0.0142	O5	0.75300	0.07600	0.20400
O-H6	0.15210	0.07190	0.3166	O6	0.33500	0.86800	0.12500
[6]				[7]			
атом	x/a	y/b	z/c	атом	x/a	y/b	z/c
Cu1	0.0000	0.0000	0.0000	Cu1	0.0000	0.5000	0.5000
Cu2	0.3647	0.0728	0.0204	Cu2	0.0000	0.0000	0.0000
Cu3	0.1354	0.2639	0.0345	Cu3	0.0000	0.5000	0.0000
P	0.3874	0.2989	0.4793	Cu4	0.0343	-0.0301	0.3289
O1	-0.0023	0.1282	0.2997	P	0.5087	0.3265	0.2265
O2	0.2932	0.2155	0.2560	O1	0.6980	0.3087	0.0767
O3	0.2896	0.3826	0.6570	O2	0.7054	0.2946	0.3657
O4	0.4725	0.2051	0.6834	O3	0.2844	0.1029	0.1873
O5	0.0724	0.4202	0.1625	O4	0.6632	0.4524	0.7330
O6	0.1687	0.0890	-0.1646	O5	0.1695	0.1955	0.5272
				O6	0.1551	0.2078	0.8721

Модификация, кристаллическая структура которой соответствует пространственной группе $P2_1/c$, была установлена для природного псевдомалахита, две другие фазы были синтезированы искусственно, а позднее найдены в виде минералов [8].

Анализ сходства и различия трех кристаллических модификаций псевдомалахита проведен в работе [8]. Показано, что кристаллические структуры всех трех фаз подобны и состоят из слоев связанных ребрами кислородных октаэдров, в центре которых находится атом меди (Cu-кислородные октаэдры). Расстояния Cu–Cu в слоях составляют 2.888 Å в фазе 1 и 2.936 Å в фазах 2 и 3 (рисунок 2). Эти слои связаны в трехмерную сетку кислородными тетраэдрами, в центре которых находится атом фосфора (P-кислородные тетраэдры), и водородными связями. Различие между фазами состоит в мотиве организации групп Cu-кислородных октаэдров, находящихся между слоями (рисунок 1).

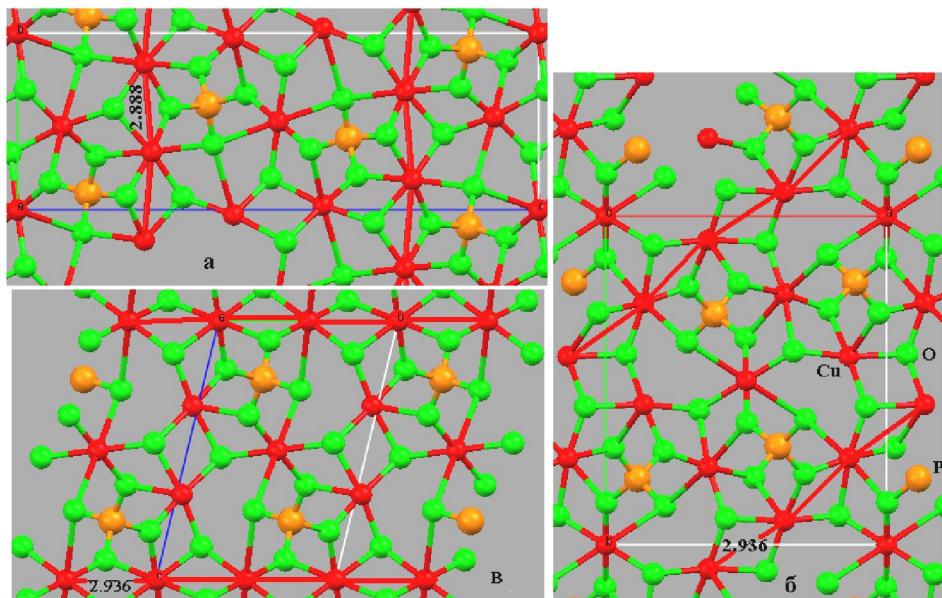


Рисунок 1 – Проекции расположения атомов в трех фазах псевдомалахита:
а) фаза 1, проекция на плоскость bc ; б) фаза 2, проекция на плоскость ab ; в) фаза 3, проекция на плоскость bc

Визуальное сравнение профилей рентгенограмм, полученных в эксперименте, с теоретически-ми профилями, рассчитанными с помощью программы Mercury [9] показало, что наиболее близка к экспериментальной рентгенограмма фазы 1 (рисунок 2).

Влияние тепловых смещений на дифракционную картину учитывалось по данным работ [5, 6] (таблица 4).

Дальнейший расчет рентгенограмм проводился методом полнопрофильного анализа с использованием программы Rietveld, входящей в состав программного комплекса PDWin [10]. Суть метода состоит в минимизации функционала

$$\Phi = \sum_{i=1}^N w(i) \left[I^{\text{exp}}(i) - I^{\text{th}}(i) \right]^2,$$

где $I^{\text{exp}}(i)$, $I^{\text{th}}(i)$ – полученные экспериментально для исследуемого образца и рассчитанные для модели структуры интенсивности рассеяния в i -той точке профиля рентгенограммы, $w(i)$ – весовая функция, N – число точек профиля.

В программе Rietveld программного комплекса PDWin для аппроксимации формы пика используется функция *псевдо-Войт* (PV): $PV_{\text{im}} = \eta \cdot L_{\text{im}} + (1 - \eta) \cdot G_{\text{im}}$. Здесь L_{im} – функция Лоренца, G_{im} – функция Гаусса. Ширина линии Н определяется раздельно для обеих функций:

$$H_G = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W)^{1/2}; H_L = X \cdot tg\theta + Y / \cos\theta$$

1. Взвешенный R-фактор: $R_{\text{WP}}(\%) = [\sum w_i (I_{\text{io}} - I_{\text{ic}})^2 / \sum w_i I_{\text{io}}^2]^{1/2}$,
 2. Профильный R-фактор: $R_p(\%) = \sum |I_{\text{io}} - I_{\text{ic}}| / (\sum I_{\text{io}})$,
 3. Ожидаемый R-фактор: $R_e(\%) = [(N - P) / (\sum w_i I_{\text{io}}^2)]^{1/2}$,
 4. Критерий G: $G_{\text{off}}(\%) = \sum w_i (I_{\text{io}} - I_{\text{ic}})^2 / (N - P) = (R_{\text{WP}} / R_e)^2$,
- где $(w_i)^{-1} = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2$ – веса точек, I_{io} – наблюдаемые интенсивности в каждой точке дифрактограммы, I_{ic} – теоретические значения интенсивностей в каждой точке дифрактограммы, N – число точек дифрактограммы, P – число уточняемых параметров.

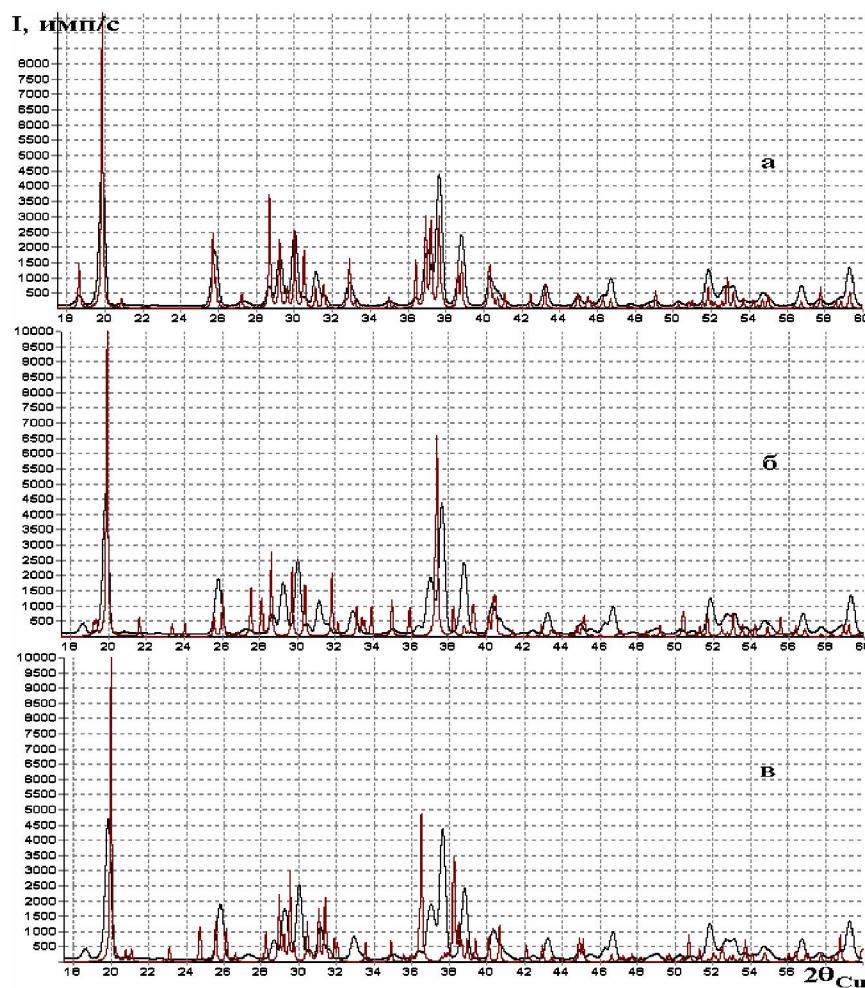


Рисунок 2 – Экспериментальная и расчетные рентгенограммы: а) фаза 1; б) фаза 2; в) фаза 3

Таблица 4 – Значения компонент тензора тепловых смещений U_{ij} (\AA^2) для двух фаз псевдомалахита

Атом	[5]					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu1	0.01583	0.01241	0.01672	0.00000	0.00545	0.00000
Cu2	0.01495	0.01596	0.00962	0.00418	-0.00038	0.00051
Cu3	0.01571	0.01102	0.01355	-0.00127	-0.00494	0.00101
P	0.00950	0.01241	0.00937	-0.00013	-0.00038	0.00000
O1	0.01469	0.01963	0.01291	0.00127	0.00329	0.00051
O2	0.01545	0.01596	0.01140	0.00722	-0.00101	-0.00114
O3	0.01507	0.01089	0.01253	0.00025	-0.00443	0.00101
O4	0.01773	0.01900	0.02255	-0.00380	-0.00304	-0.00013
OH5	0.01216	0.01431	0.01165	0.00177	0.00000	0.00063
OH6	0.01114	0.01039	0.01039	-0.00114	-0.00165	0.00139
[6]						
Cu1	0.00697	0.00532	0.01735	0.00000	0.00507	0.00000
Cu2	0.00329	0.00469	0.01773	0.00114	-0.00025	-0.00253
Cu3	0.00481	0.00443	0.01532	0.00190	-0.00215	-0.00177
P	0.00304	0.00418	0.01127	-0.00009	0.00025	-0.00038
O1	0.00646	0.00912	0.01697	0.00114	0.00000	-0.00393
O2	0.00393	0.00557	0.01393	-0.00025	-0.00228	-0.00215
O3	0.01317	0.00823	0.02077	0.00266	0.00608	-0.00418
O4	0.00608	0.00747	0.01406	-0.00241	-0.00266	0.00228
O5	0.00532	0.00367	0.01621	-0.00110	0.00203	-0.00013
O6	0.00443	0.00076	0.01659	-0.00228	0.00190	-0.00279

В первом приближении уточнение профильных характеристик проводилось с использованием в качестве входных данных кристаллографических характеристик, атомных и тепловых параметров, приведенных в таблицах 2-4 для фазы 1 по данным работы [5].

Рентгенограмма образца, ее фрагмент и результаты расчета после уточнения профильных характеристик приведены на рисунке 3.

Уточненные значения периодов элементарной ячейки составили: $a=4.473(2)$ Å, $b=5.743(7)$ Å, $c=17.031(4)$ Å, $\beta=91.064(18)^\circ$.

Как видно из рисунка 3, факторы недостоверности высоки. Так, весовой профильный фактор R_{WP} составляет почти 40%. Также видно, что все дифракционные максимумы на рентгенограмме описаны расчетной кривой. Первым предположением было, что перераспределение интенсивностей на экспериментальной рентгенограмме по сравнению с рассчитанной может быть связано как с наличием примесей замещения, так и с наличием дополнительных молекул воды в материале.

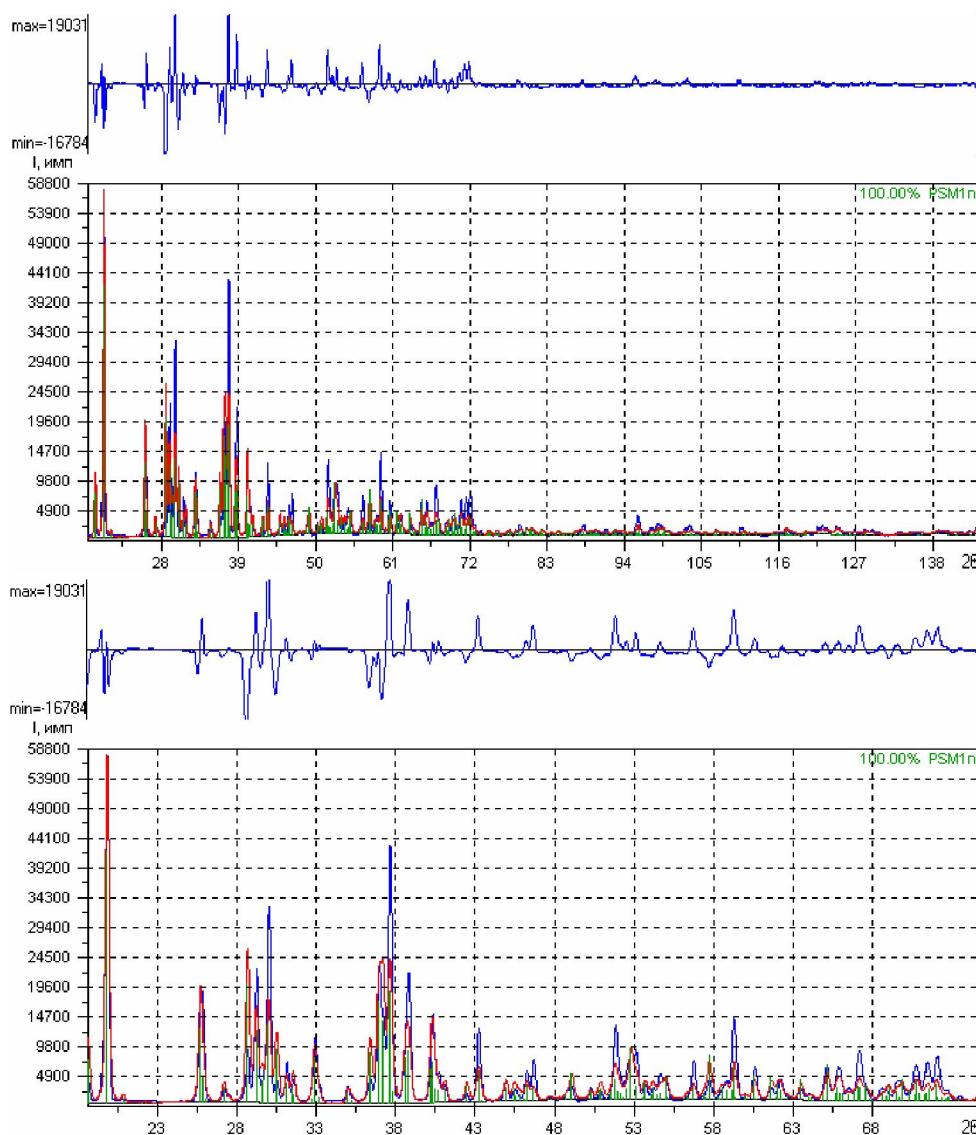


Рисунок 3 – Экспериментальная — и расчетная — рентгенограммы и разностные кривые.

Факторы недостоверности $R_{WP}(\%) = 37.52$, $R_p(\%) = 26.11$, $R_e(\%) = 1.99$, $G_{off} = 18.86$

В таблице 5 приведены химический состав образцов фосфата меди (элита) по данным работы [11], псевдомалахита по данным работ [3,4] и нашего образца по данным анализа № 3910, выполненного в ИГЕМ РАН.

Таблица 5 – Кристаллохимические формулы веществ, рассчитанные на основе результатов химического анализа природного образца псевдомалахита

Оксисел	[11]	[3,4]	№ 3910 (ИГЕМ РАН)						
	$(\text{Cu}_{4.98}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma=5.00}(\text{PO}_4)_{1.93}(\text{OH})_{4.30}$	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	$\text{Cu}_{4.95}\text{Ca}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{As}_{0.02}\text{Si}_{0.02}(\text{PO}_4)_{2.25}(\text{OH})_{3.56}(0.81\text{H}_2\text{O})$	C, вес. %	C, вес. %	окисел	C, вес. %	окисел	C, вес. %
	C, вес. %	C, вес. %	окисел	C, вес. %	окисел	C, вес. %	окисел	C, вес. %	окисел
CuO	69.25	69.09	CuO	65.43	V ₂ O ₅	0.014			
P ₂ O ₅	23.86	24.65	P ₂ O ₅	26.52	BaO	0.012			
H ₂ O	6.76	6.26	As ₂ O ₃	0.29	Na ₂ O	0.011			
FeO	0.19		SiO ₂	0.15	K ₂ O	0.004			
			CaO	0.15	MnO	0.0008			
			Al ₂ O ₃	0.056	Вещ-во				
			Fe ₂ O ₃	0.026	H ₂ O	7.43			
			MgO	0.065	Zn	0.0206			

Необходимо подчеркнуть, что в работе [11] указано, что элит и псевдомалахит – синонимы названия одного и того же минерала.

В таблице 5 в приведенной кристаллохимической формуле исследуемого нами образца № 3910 обращает на себя внимание изменение соотношения между окислами CuO и P₂O₅ по сравнению с таковым для состава Cu₅(PO₄)₂(OH)₄ других данных. В соответствии с этой формулой завышено число групп PO₄. Но так как в реальной структуре (рисунок 1) разместить дополнительные группы PO₄ невозможно, был выполнен вариант пересчета формульной единицы из расчета, что в решетке псевдомалахита групп PO₄ не может быть больше 4 на элементарную ячейку (2 формульные единицы Cu₅(PO₄)₂(OH)₄ на ячейку). Однако в этом случае получилось заниженное содержание меди (таблица 6, формула 1).

Таблица 6 – Результаты расчета кристаллохимической формулы исследуемого образца по данным химического анализа

	i	Z	ck	co	AV	mv	ves	vesk	at	Число атомов в пересчете на 2Р	Число атомов в пересчете на Cu _{4.95}	Число атомов в пересчете на Scat ₅
P ₂ O ₅	2	15	2.0	5.0	30.97376	141.9445	26.52000	11.57388	0.08881	2	2.25	2.23
CuO	1	29	1.0	1.0	63.54600	79.54540	65.43000	52.26971	0.19549	4.4	4.95	
As ₂ O ₃	3	33	2.0	3.0	74.92160	197.8414	0.29000	0.21964	0.00070	0.0158	0.0177	
SiO ₂	4	14	1.0	2.0	28.08550	60.08430	0.15000	0.07012	0.00059	0.0133	0.0149	
CaO	5	20	1.0	1.0	40.07800	56.07740	0.15000	0.10720	0.00064	0.0144	0.0162	
Al ₂ O ₃	6	13	2.0	3.0	26.98154	101.9613	0.05600	0.02964	0.00026	0.0059	0.0066	
Fe ₂ O ₃	7	26	2.0	3.0	55.84700	159.6922	0.02600	0.01819	0.00008	0.0018	0.0020	
MgO	8	12	1.0	1.0	24.30500	40.30440	0.00650	0.00392	0.00004	0.0009	0.0001	
V ₂ O ₅	9	23	2.0	5.0	50.94150	181.8800	0.01400	0.00784	0.00004	0.0009	0.0010	
BaO	10	56	1.0	1.0	137.3300	153.3294	0.01200	0.01075	0.00002	0.0004	0.0005	
Na ₂ O	11	11	2.0	1.0	22.98977	61.97894	0.01100	0.00816	0.00008	0.0018	0.0020	
K ₂ O	12	19	2.0	1.0	39.09830	94.19600	0.00400	0.00332	0.00002	0.0004	0.0005	
MnO	13	25	1.0	1.0	54.93800	70.93740	0.00080	0.00062	0.00000	0.0000	0.0000	
Zn	15	30	1.0	0.0	65.39000	65.39000	0.02060	0.02060	0.00007	0.0016	0.0017	
H ₂ O	14	1	2.0	1.0	1.00794	18.01528	7.43000	0.83140	0.19604	4.42	4.97	4.927
O	8				15.9994			34.78974	0.51721	11.648	13.096	13.000

Примечания:

1. Z – атомный номер катиона;
2. ck – число катионов в формульной единице окисла;
3. со – число анионов в формульной единице окисла;
4. AV – атомные веса катионов;
5. mv – молекулярные веса окислов;
6. ves – весовые концентрации окислов в %;
7. vesk – весовые концентрации катионов в %;
8. at – атомные концентрации элементов в долях.

Номер формулы

1. Cu_{4.4}Ca_{0.02}Al_{0.01}As_{0.02}Si_{0.02}(PO₄)₂(OH)_{3.648}(0.672 H)
2. Cu_{4.95}Ca_{0.02}Al_{0.01}As_{0.02}Si_{0.02}(PO₄)_{2.25}(OH)_{3.56}(0.536 H₂O) (при этом H = 0.97, O = 0.536)
3. а) Cu_{4.95}Ca_{0.02}Al_{0.01}As_{0.02}Si_{0.02}(PO₄)_{2.23}(OH)_{3.56}(0.616 H₂O) (при этом H = 0.97, O = 0.616)

б) Cu_{4.95}Ca_{0.02}Al_{0.01}As_{0.02}Si_{0.02}(PO₄)₂(OH)₄ (при этом H = 0.97, O = 1).

Анализ рентгенограмм исследуемого образца методом Ритфельда был выполнен в нескольких вариантах:

- 1) уменьшение коэффициента заполнения позиций меди Cu;
- 2) замещение части катионов меди элементами, указанными в таблицах 5 и 6;
- 3) уменьшение числа групп OH с 4 до 3.56, согласно кристаллохимической формуле, приведенной в таблице 5;
- 4) размещение молекул воды или атомов кислорода, или группы OH в пустотах упаковки псевдомалахита.

Первый вариант привел к увеличению факторов недостоверности: R_{WP} увеличился до 45%. Аналогичный результат наблюдался и при замещении меди на более легкие элементы. Замещение меди мышьяком (в лучшем случае коэффициент заполнения позиций Cu 0.99, а As в тех же позициях 0.01) не изменяло факторов недостоверности в сторону их снижения.

Попытка уменьшения коэффициента заполнения позиций OH (OH5, OH6, в таблице 1) привела к возрастанию факторов недостоверности, в частности, R_{WP} до 42 %.

При анализе структуры псевдомалахита с помощью программы Mercury было установлено, что в решетке есть пустые каналы, простирающиеся в направлении оси *b* элементарной ячейки (рисунок 4а).

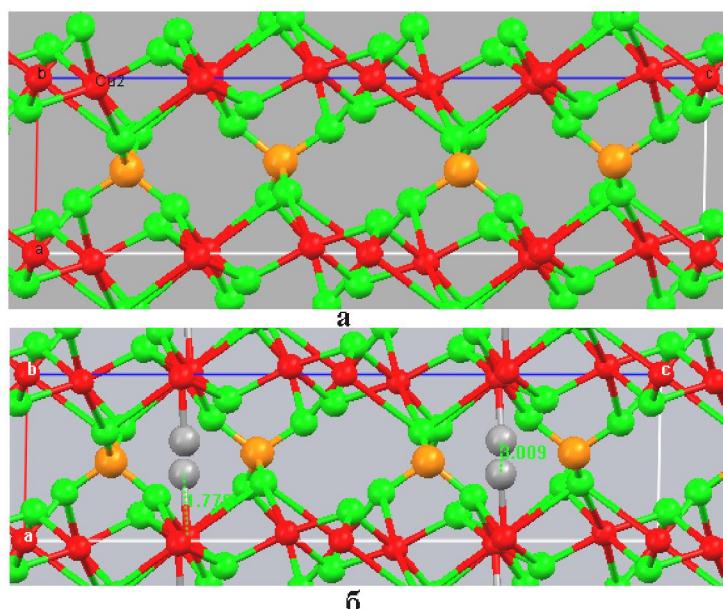


Рисунок 4 – Проекция расположения атомов в ячейке псевдомалахита на плоскость *ac*:
а) без молекул H_2O ; б) с молекулами H_2O в позициях (0.4, -0.1, 0.25)

Единственным положением в этих пустотах, при котором удается максимально возможно (до 2.12-2.15 Å) увеличить расстояние $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ оказалась позиция с координатами (0.4, -0.1, 0.25). Однако расстояние до ближайшего атома меди при этом равно 1.77 Å, тогда как минимальное расстояние Cu–O в октаэдрах составляет 1.937 Å.

Размещение молекулы воды в данной точке (рисунок 4б) с коэффициентом заполнения 0.2 практически не изменило факторов недостоверности. Однако при таких высоких значениях факторов недостоверности невозможно проводить уточнения структурных характеристик.

Поскольку в литературе [12] есть сведения о волокнистой структуре псевдомалахита и о возможности наличия в нем игольчатых кристаллов, был проведен анализ текстуры. Индексы оси текстуры выбирались на основе анализа распределения интенсивности линий на рентгенограмме и при индексах оси текстуры [1 0 8] было достигнуто резкое уменьшение факторов недостоверности.

На рисунке 5 приведены рентгенограмма образца, ее фрагменты и результаты расчета после уточнения параметра текстуры. Факторы недостоверности составили: $R_{WP}(\%) = 14.34$, $R_p(\%) = 11.15$, $R_e(\%) = 2.00$, $G_{off} = 7.18$.

Текстурный параметр больше единицы, что свидетельствует об игольчатости кристаллитов. После уточнения текстурного параметра было проведено уточнение тепловых параметров атомов Cu, P, с O1 по O4, OH5, OH6, что позволило уменьшить факторы недостоверности уже до значений: $R_{WP}(\%) = 10.83$, $R_P(\%) = 8.45$, $R_e(\%) = 2.00$, $G_{off} = 5.43$.

Попытка уточнения параметров теплового движения молекулы H_2O привела к аномально высокому (порядка 15) значению рассчитанного из них изотропного теплового фактора, фактически сводящего к нулю вклад молекулы H_2O в рассеяние.

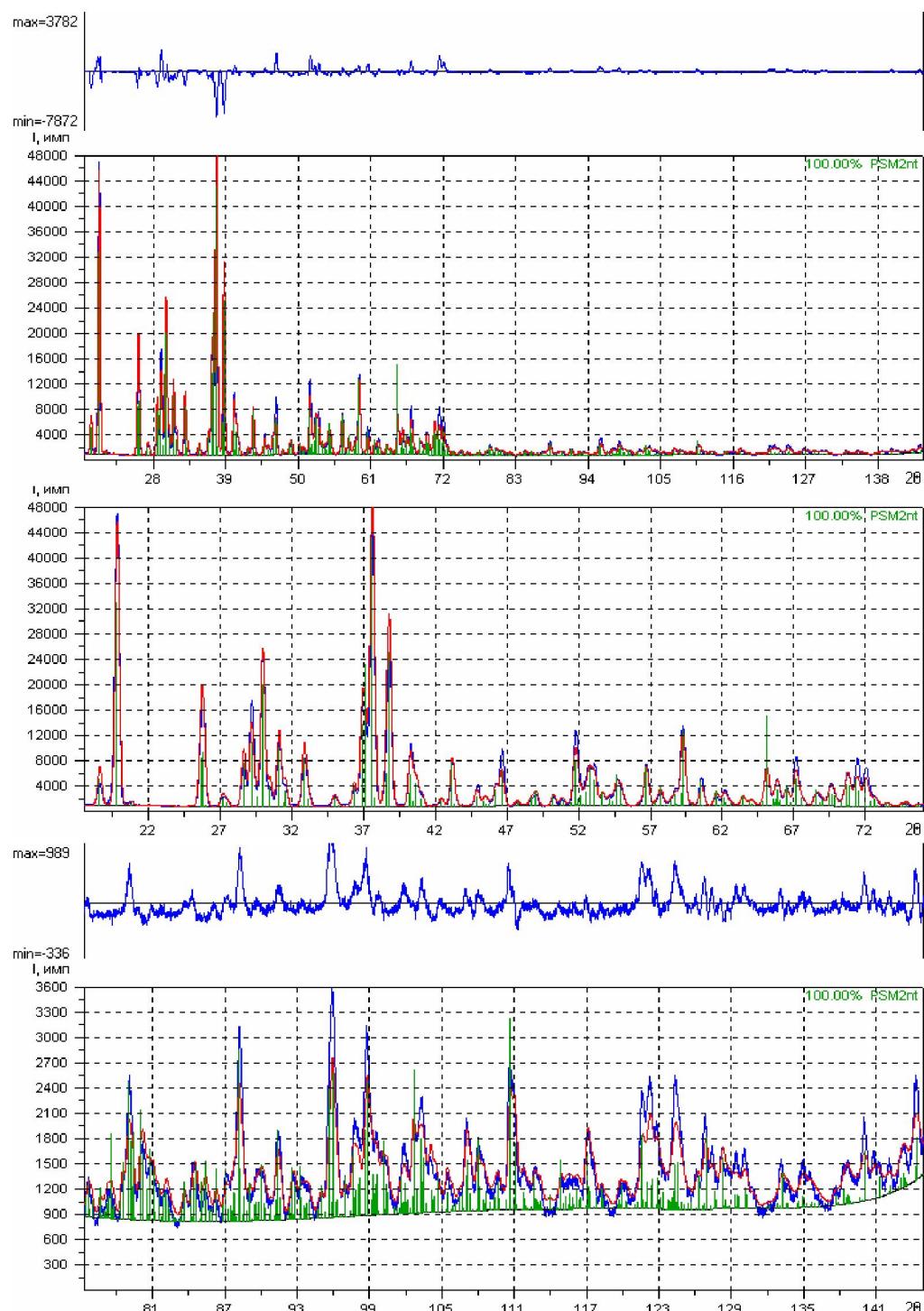


Рисунок 5 – Экспериментальная — и расчетная — рентгенограммы и разностные кривые

Уточнение координат атомов позволяет еще улучшить совпадение рентгенограмм. Тем не менее, попытка уточнения положения H_2O при условии фиксации разумных значений тепловых параметров привела к смещению его в положение, являющееся кристаллографически невозможным.

Заключение. Таким образом, наилучший результат уточнения соответствует составу $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. Направление оси текстуры $[1\ 0\ \bar{8}\]$ лежит в плоскости (*ac*) и отклоняется от оси роста [001] на 7°, т.е. почти перпендикулярно плоскости спайности кристаллов псевдомалахита.

На основании проведенного комплекса физико-химических исследований основного фосфата меди можно сделать вывод, что образец, который также был исследован методом низкотемпературной адабатической калориметрии [13], соответствует минералу псевдомалахиту с формулой $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. Наличие упорядочения малой размерности в структуре псевдомалахита подтверждается также результатами расчетов на основе мультифрактальной модели теории теплоемкости [14, 15].

Работа выполнена в рамках гранта 0615/ГФ-2 «Исследование фундаментальных термодинамических и термохимических параметров кислородных природных соединений цветных металлов» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бисенгалиева М.Р., Бектурганов Н.С., Бугубаева А.К., Жакупова А.С. Калориметрическое исследование сложного фосфата меди // Тез. докл. Всеросс. научн. симп. по термохимии и калориметрии. – Нижний Новгород, 2004. – С. 92.
- 2 Ghose S. The crystal structure of pseudomalachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ // Acta Cryst. – 1963. – Vol. 16. – P. 124-128.
- 3 Berry L.G. On pseudomalachite and cornetite // Amer. Mineral. – 1950. – Vol. 35. – P. 365-385.
- 4 ICDD Grant-in-Aid, F. Blanchard, Dept. of Geology, University of Florida, Gainesville, Florida, USA. 1985. – Specimen from Virneberg, Rheinbreitbach, Rhineland, Germany.
- 5 Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. Refinement of the crystal structure of pseudomalachite // Amer. Mineral. – 1977. – Vol. 62. – P. 1042-1048.
- 6 Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E., Ruszala F.A. The crystal structure of synthetic $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, polymorph of pseudomalachite // Amer. Mineral. – 1977. – Vol. 62. – P. 115-121.
- 7 Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. The crystal structure of a third polymorphism of $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ // Amer. Mineral. – 1981. – Vol. 66. – P. 169-175.
- 8 Shoemaker G.L., Kostiner E. Polymorphism in $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ // Amer. Mineral. – 1981. – Vol. 66. – P. 176-181.
- 9 Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures // J. Appl. Cryst. – 2008. – Vol. 41. – P. 466-470.
- 10 Программа Метод Ритфельда – Ритвельда. – СПб: ОАО «НПП “Буревестник”», 2008. – 39 с.
- 11 Palache C., Berman H., Frondel C. Dana's system of mineralogy. – 1951. – Vol. II. – P. 799-801.
- 12 <http://www.mindat.org>.
- 13 Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., Bekturghanov N.S. Low temperature measurements of the heat capacity and thermodynamic functions of pseudo-malachite $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ // Thermochim. Acta. – 2012. – Vol. 532. – P. 139-144.
- 14 Bissengaliyeva M.R., Bekturghanov N.S., Gogol' D.B. Fractal dimensions of hemimorphite, pyromorphite and pseudo-malachite // Abst. XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Казань, 2009. – Vol. 1. – P. 258.
- 15 Бисенгалиева М.Р., Гоголь Д.Б., Бектурганов Н.С. Колебательные состояния и термодинамические характеристики природных кислородсодержащих неорганических соединений. – Караганда: APKO, 2013. – 304 с.

REFERENCES

- 1 Bisengaliyeva M.R., Bekturghanov N.S., Bugubaeva A.K., Zhakupova A.S. Tez. dokl. Vseross. nauchn. simp. po termokhimii i kalorimetrii, Nizhnii Novgorod, **2004**, 92 (in Russ.).
- 2 Ghose S. Acta Cryst., **1963**, 16, 124-128.
- 3 Berry L.G. Amer. Mineral., **1950**, 35, 365-385.
- 4 ICDD Grant-in-Aid, F. Blanchard, Dept. of Geology, University of Florida, Gainesville, Florida, USA. 1985. Specimen from Virneberg, Rheinbreitbach, Rhineland, Germany.
- 5 Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. Amer. Mineral., **1977**, 62, 1042-1048.
- 6 Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E., Ruszala F.A. Amer. Mineral., **1977**, 62, 115-121.
- 7 Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. Amer. Mineral., **1981**, 66, 169-175.
- 8 Shoemaker G.L., Kostiner E. Amer. Mineral., **1981**, 66, 176-181.
- 9 Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A. J. Appl. Cryst., **2008**, 41, 466-470.
- 10 Programma Metod Ritfel'da – Rietveld. **2008**, SPb: OAO «NPP “Burevestnik”» (in Russ.).
- 11 Palache C., Berman H., Frondel C. Dana's system of mineralogy, **1951**, Vol. II, 799-801.
- 12 <http://www.mindat.org>.

- 13 Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., Bekturgenov N.S. *Thermochim. Acta*, **2012**, 532, 139-144.
14 Bissengaliyeva M.R., Bekturgenov N.S., Gogol' D.B. *Abst. XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia*, Kazan, **2009**, I, 258 (in Russ.).
15 Bisengalieva M.R., Gogol' D.B., Bekturgenov N.S. *Kolebatel'nye sostoianiya i termodinamicheskie kharakteristiki prirodnykh kislorodsoderzhashchikh neorganicheskikh soedinenii*, Karaganda: «ARKO», **2013**, 304 (in Russ.).

Резюме

Н. С. Бектурганов¹, М. Р. Бисенгалиева², Д. Б. Гоголь², Ш. Т. Таймасова², Л. А. Алешина³

¹«Парасат» Ұлттық ғылыми-технологиялық холдингі, Астана, Қазақстан,
²Жер қойнауын көшенді игеру проблемалары институты, Караганда, Қазақстан,
³Петропавловск мемлекеттік университеті, Петропавловск, Ресей)

ПСЕВДОМАЛАХИТ ҚҰРЫЛЫМЫНЫң КРИСТАЛЛОГРАФИЯЛЫҚ САРАПТАМАСЫ

Табиғи минерал – Cu₅(PO₄)₂(OH)₄ мыстың негізгі фосфаты псевдомалахиттің кристалдық құрылымын зерттеу және нақтылау жұмыстары жүргізілді. Құрылымның сараптамасы PDWin бағдарламалық кешенінде көмегімен толық бейінді рентгенографикалық сараптама әдісімен жүргізілді. Нәтижесінде есептелген рентгенограммамен тәжірибелі өлшемен рентгенограммалар жақсы сәйкестікте табылды, бұл өз кезеңінде минералдың бірқатар құрылымдық параметрлерін, оның ішінде текстура осытерінің көрсеткіштерін анықтауға мүмкіндік берді.

Тірек сөздер: кристалдық құрылым, толық бейінді рентгенографикалық сараптама, мыс фосфаты, псевдомалахит.

Summary

N. S. Bekturgenov¹, M. R. Bissengaliyeva², D. B. Gogol², Sh. T. Taimassova², L. A. Aleshina³

¹National scientific-technological holding «Parasat», Astana, Kazakhstan,
²Institute of problems of complex development of mineral resources, Karaganda, Kazakhstan,
³Petrozavodsk state university, Petrozavodsk, Russia)

CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS OF THE PSEUDOMALACHITE STRUCTURE

The study and refinement of crystal framework of natural mineral, basic copper phosphate – pseudomalachite Cu₅(PO₄)₂(OH)₄ were carried out. The chemical analysis of the sample has been carried out in the Central Chemical Laboratory of the Institute of Geology of Ore Deposits, RAS (Moscow). X-ray studies of the sample were performed in a diffractometer DRON-6.0 in the CuK_α-radiation in the range of scattering angles 2θ from 3 to 145°. The experimental profiles of X-ray diffraction patterns were compared with the theoretical profiles calculated using the program Mercury to establish the crystallographic characteristics and atomic parameters of the sample by the least values of the factors of uncertainty. As a result of the structure analysis, a good agreement for theoretical X-ray patterns and experimental ones was achieved. On this base a number of structural parameters of the mineral were determined, including indexes of texture axis. The revised values of the periods of the unit cell were: $a = 4.473(2)$ Å, $b = 5.743(7)$ Å, $c = 17.031(4)$ Å, $\beta = 91.064(18)^\circ$. It has been found that there are empty channels in the lattice extending in the direction of axis b of the unit cell. The location of water molecules with the fill factor of 0.2 in these channels does not substantially change the uncertainty factors. The texture axis direction [1 0 8] lies in a plane (ac) and deviates from the axis of growth [001] for 7°, i.e. it is almost perpendicular to the cleavage plane of pseudomalachite crystals. The texture parameter is greater than unity, indicating acicularity of crystallites.

Keywords: crystal structure, full-profile analysis, copper phosphate, pseudomalachite.

Поступила 11.05.2014г.