

Академик Н. В. БЕЛОВ, Б. А. МАКСИМОВ, Ю. З. НОЗИК, Л. А. МУРАДЯН

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИОПТАЗА
 $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ
И НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

В «Структуре силикатов» В. Л. Брэгг (¹), следуя авторитету крупнейшего минералога Г. Чермака (²), перевел давно известный метасиликат диоптаз $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с неустановленной тогда кристаллической структурой в группу ортосиликатов с формулой $\text{H}_2\text{Cu}[\text{SiO}_4]$. В рамках общей ромбоэдрической группы $R\bar{3}$ диоптаз оказался рядом с уже расшифрованным ортосиликатом фенакитом $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$. В 1942 г. одним из авторов настоящей работы чермаковское недоразумение было разъяснено (³) и диоптаз вернулся в группу метасиликатов, но с усложненной формулой $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в которой квадратными скобками зафиксировано шестерное кремнекислородное кольцо, но с симметрией не чисто гексагональной, как в классическом берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, а ромбоэдрической с тремя Si-тетраэдрами, «смотрящими» вверх от средней плоскости центрально-симметричного кольца, и тремя, «смотрящими» вниз (рис. 1).

Позднейшими исследованиями (⁴⁻⁷) была подтверждена метасиликатная природа диоптаза с шестерными бериллоподобными кольцами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ и химическая формула минерала $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В наших дифракционных исследованиях использован монокристалл природного диоптаза из Минералогического музея Московского геологоразведочного Института (известное месторождение Алтын-Тюбе, Казахстан). Уточненная гексагональная «дважды центрированная» ячейка характеризуется параметрами $a=b=14,569 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c=7,779 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$ с примитивной ромбоэдрической $a_{rh}=8,802 \text{ \AA}$, $\alpha_{rh}=111^\circ 42'$.

Ромбоэдрическая федоровская группа $C_{3i}^2=R\bar{3}$, $Z=18$. В рентгеновском эксперименте Mo K_α -излучение было монохроматизировано отражением

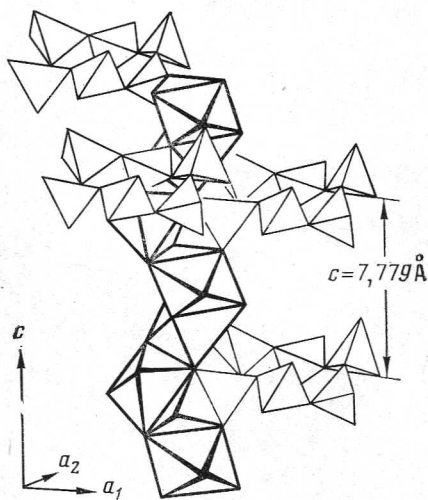


Рис. 1. Колонка из $\text{Cu}(\text{O}, \text{OH})_6$ -октаэдров, ориентированная по тройной винтовой оси с шестерными кремнекислородными кольцами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ на трех уровнях

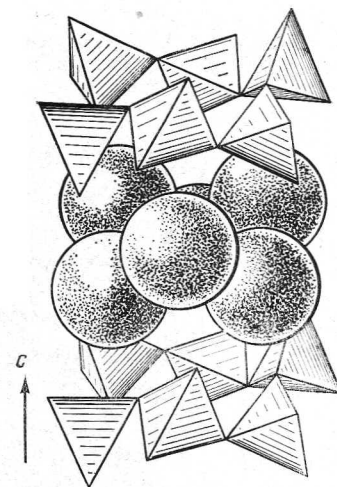


Рис. 2. Схема приспособления кремнекислородного радикала структуры диоптаза к конфигурации почти точной вырезки из структуры льда — ледяного кольца $(\text{H}_2\text{O})_6$

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре диоптаза $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a		y/b		z/c		Vj	
	рентг.	нейтр.	рентг.	нейтр.	рентг.	нейтр.	рентг.	нейтр.
Cu	0,26413±6	0,2646±2	0,33737±5	0,33762±2	0,39613±9	0,39642±2	0,39	0,60
Si	0,1715±1	0,1755±3	0,2173±1	0,2177±3	0,0409±2	0,0411±4	0,28	0,55
O ₁	0,1807±3	0,1805±2	0,1089±3	0,1095±2	0,0833±5	0,0825±3	0,31	0,67
O ₂	0,3525±3	0,3520±2	0,3865±3	0,3860±2	0,6027±5	0,6019±3	0,23	0,56
O ₃	0,1594±3	0,1605±2	0,2676±4	0,2681±2	0,2148±5	0,2141±3	0,23	0,72
O ₄	0,1407±4	0,1408±3	0,1810±4	0,1804±3	0,5787±7	0,5783±4	1,19	1,79
H ₁		0,1512±6		0,1223±6		0,5567±9		3,34
H ₂		0,1108±6		0,1743±6		0,6911±7		2,46

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы водородной связи в структуре диоптаза

Cu-полиэдр					Расстояния и валентные углы водородной связи	
Cu-O ₃	1,947 (1,951)	O ₃ -O _{3'}	2,588	O ₄ '-O ₂ '		3,048
O ₂	1,957 (1,957)	O ₃ -O ₂ '	2,785	O ₄ -O ₃	2,785	O ₄ -H ₁ (0,957)
O ₂ '	1,963 (1,966)	O ₂ -O ₂	2,848	O ₄ -O ₃ '	3,130	H ₁ ...O ₄ ' (1,798)
O ₃ '	1,976 (1,989)	O ₂ -O ₃ '	2,943	O ₄ '-O ₂	3,365	O ₄ ...O ₄ (2,832)
O ₄	2,521 (2,526)	O ₄ '-O ₃ '	3,010	O ₄ '-O ₃	3,493	O ₄ -H ₂ (0,968)
O ₄ '	2,660 (2,664)	O ₄ -O ₂	3,048	O ₄ -O ₂ '	3,749	H ₂ ...O ₄ (1,869)
Si-тетраэдр						H ₁ -H ₂ (1,573)
Si-O ₃	1,610 (1,609)	O ₃ -O ₁ '	2,640 (2,651)			O ₄ -H ₁ ...O ₄ (153°, 6)
O ₂ '	1,611 (1,616)	O ₁ -O ₁ '	2,636 (2,638)			O ₄ -H ₂ ...O ₄ (171°, 4)
O ₁ '	1,640 (1,645)	O ₁ '-O ₂ '	2,645 (2,662)			H ₁ -O ₄ -H ₂ (110°, 5)
O ₁	1,652 (1,658)	O ₁ -O ₂ '	2,659 (2,662)			
		O ₁ -O ₃	2,683 (2,681)			
		O ₃ -O ₂ '	2,684 (2,687)			

Примечание. В скобках приведены данные нейтронографии.

(002) от кристалла графита. Интегральные интенсивности от образца сферической формы (диаметр ~0,02 см) измерены в автоматическом четырехкружном дифрактометре «Энраф-Нониус» (ω - θ)-методом. Набор экспериментальных интенсивностей включал 985 отражений с $I > 2\sigma_I$ в области значений $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,80 \text{ \AA}^{-1}$. Поглощение в образце ($\mu R = 0,74$) учтено

в процессе выделения из интенсивностей модулей структурных амплитуд. В расчетах использовали комплекс программ для структурного анализа «Кристалл» (8, 9). Координаты атомов Cu, Si, O уточнены методом наименьших квадратов. В изотропном приближении это привело к фактору расходимости $R = 5,2\%$, в анизотропном — $R = 3,68\%$. На построенном после уточнения разностном синтезе электронной плотности две независимые системы пиков с интенсивностями, превышающими уровень фона в ~1,5 раза, достаточно уверенно можно было отождествить с атомами водорода. Полученные из рентгеновских данных координатные параметры базисных атомов структуры диоптаза и изотропные тепловые параметры приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния в табл. 2.

В нейтронографическом анализе использован изометричный монокристалл со средним сечением ~5 мм. Трехмерный набор интенсивностей из 539 отражений с $I_{hkl} > 3\sigma_I$ получен на автоматическом нейтронном дифрактометре «Синтекс» при максимальном $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,73 \text{ \AA}^{-1}$. В расчетах

Таблица 3

Анизотропные тепловые колебания базисных атомов в форме $\exp\{-(B_{11}h^2+B_{22}k^2+B_{33}l^2+B_{12}hk+B_{13}hl+B_{23}kl)\}$ в структуре диоптаза по данным нейтронографии

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{23}	B_{13}
Cu	0,0013 (1)	0,0020 (1)	0,0022 (2)	0,0020 (2)	-0,0010 (3)	-0,0008 (2)
Si	0,0011 (2)	0,0015 (2)	0,0022 (4)	0,0015 (3)	-0,0004 (4)	-0,0002 (4)
O ₁	0,0021 (2)	0,0015 (1)	0,0017 (3)	0,0019 (3)	0,0005 (3)	0,0005 (3)
O ₂	0,0017 (1)	0,0012 (1)	0,0018 (3)	0,0015 (2)	-0,0003 (3)	-0,0007 (3)
O ₃	0,0015 (1)	0,0021 (1)	0,0023 (3)	0,0023 (3)	-0,0019 (3)	-0,0008 (3)
O ₄	0,0040 (2)	0,0036 (2)	0,0047 (4)	0,0043 (3)	0,0002 (4)	-0,0004 (5)
H ₁	0,0047 (4)	0,0050 (4)	0,0156 (11)	0,0045 (7)	-0,0012 (11)	-0,0014 (11)
H ₂	0,0053 (4)	0,0071 (5)	0,0056 (7)	0,0068 (7)	0,0000 (9)	0,0022 (9)

Примечание. В скобках приведены стандартные отклонения.

использовали следующие значения амплитуд когерентного рассеяния нейтронов ядрами (в единицах Ферми, $1fm=10^{-12}$ см): $b_{Cu}=7,6$, $b_{Si}=4,2$, $b_O=5,8$, $b_H=-3,74$. Поглощение в образце не учитывали ($\mu R < 0,001$). Координаты ядер водорода определены из Фурье-синтезов ядерной плотности с использованием координат атомов Cu, Si и O по рентгеновским данным. После полноматричного уточнения всех позиционных и анизотропных тепловых параметров с учетом вторичной экстинкции (размер блоков мозаики $r \approx 6500$ Å) значение фактора расходимости было $R=5,2\%$. В табл. 3 приведены анизотропные тепловые параметры. Геометрические характеристики водородных связей в диоптазе приведены для неводородных атомов из данных рентгенографии, для атомов водорода — из нейтронографических данных.

Еще в 1942 г. в работе (3) было показано, что основным кристаллохимическим «моментом» структуры диоптаза являются шестерные кремнекислородные кольца $[Si_6O_{18}]^{12-}$. Разброс межатомных расстояний внутри Si-тетраэдров Si—O (1,610–1,652) Å при среднем 1,631 Å; O—O=2,640–2,684 Å при среднем 2,657 Å. Угол связи Si—O—Si=129°,9, средний угол O—Si—O=109°,1. Диоптазовые шестерные кольца с симметрией шестерной зеркальной оси $\bar{6}=3$, располагаясь на трех уровнях дважды центрированной гексагональной ячейки (только одно в примитивной ромбоэдрической ячейке!), играют роль обручей вокруг широкой центральной трубы с водой. Между кольцами вокруг производных винтовых осей 3_1 и $3_{-1}=3_2$ тянутся более узкие каналы. Проходящие через эти каналы тройные винтовые оси (правые 3_1 и левые $3_{-1}=3_2$) закручивают вокруг себя Cu-катионы в спирали, а вместе с атомами O и группами OH в «качающиеся» колонки из октаэдров $Cu(O, OH)_6$, которые связаны общими ребрами (рис. 1). Такие «качающиеся» колонки в турмалине составлены из Al-октаэдров, которые размещают вокруг себя на трех уровнях ромбоэдрической ячейки полярные шестерные кремнекислородные кольца.

В диоптазе вокруг колонки из Cu-октаэдров размещены на трех уровнях центросимметричные шестерные кольца (рис. 1), а между ними в крупных каналах шестерные кольца из молекул H_2O такого типа, что их можно назвать «вырезками» из структуры льда (рис. 2). В своей колонке Cu-октаэдры связаны между собой общими ребрами. Расстояние Cu—Cu в колонке равно 2,949 Å. Винтообразные колонки из Cu-октаэдров не изолированы, а сочленяются с соседними по короткому ребру октаэдра в трехмерный ажурный каркас из Cu-полиэдров. Кратчайшее расстояние между атомами меди, принадлежащими двум соседним винтообразным колонкам, составляет 3,156 Å. Ближайшие «анионные лиганды» меди — четыре свободные вершины (атомы O₂ и O₃) трех разных колец $[Si_6O_{18}]^{12-}$

оказывают атом Cu по почти правильному квадрату с расстояниями Cu—O=1,947; 1,957; 1,963 и 1,976 Å (экваториальные связи) и длинными ребрами O—O=2,588; 2,783; 2,848 и 2,943 Å. Координация атома меди дополняется до октаэдрической двумя удаленными от молекул воды атомами O₄ с расстояниями Cu—O=2,521 и 2,660 Å. Расстояния атома O₄, входящего в молекулу воды, до чисто кислородных вершин Cu-октаэдра тоже увеличены (от 3,010 до 3,749 Å). Такое («4—2») расщепление меж-атомных расстояний Cu—O отмечено в сульфатах (¹⁰, ¹¹). Для силикатов подобный эффект зафиксирован (¹²) в кристаллической структуре синтетического Na₂CuSi₄O₁₀.

Как указано выше, трансляционно-идентичные вдоль оси Z шестерные кольца [Si₆O₁₈] (рис. 1) разделены между собой льдоподобными кольцами из 6 молекул воды (рис. 2). Внутренние диаметры «водяных» и кремнекислородных колец приблизительно одинаковы и составляют ~4,8 Å. В кольце из 6 молекул воды участвуют 2 сорта независимых атомов водорода. Шестерки H₁ расположены в средней плоскости водяных колец, остальные 6 атомов H₂ создают поочередно водородные связи с выше и ниже лежащими кремнекислородными кольцами, а именно, с теми атомами O₁, которые оказываются общими соседним Si в шестерных кольцах [Si₆O₁₈]. Геометрический анализ водородных связей в диоптазе показывает, что расстояния и углы в донорно-акцепторных треугольниках, образованных атомами кислорода молекул воды и атомами кислорода, вовлеченными в водородную связь, типичны для кристаллогидратов, так же как типичны расстояния и углы в молекуле воды (табл. 2). Вычисленные по нейтронографическим данным эллипсоиды тепловых колебаний (э.т.к.) атомов, составляющих молекулу воды, приведены в табл. 4. Общей особенностью э.т.к. атомов O₁ и H₂, указывающей на коррелированный характер их химической связи, является то, что у каждого из этих атомов две полуоси э.т.к. мало различаются по величине, в то время как третья полуось существенно короче и одинаково направлены вдоль гексагональной оси элементарной ячейки (перпендикулярно средней плоскости «водяного» кольца). Э.т.к. атома H₁, осуществляющий связь внутри «водяного» кольца, не имеет таких особенностей и характеризуется приблизительно равными полуосями.

Авторы благодарны П. В. Калинин и М. Г. Спиридоновой, предоставившим образец для исследования, а также Л. Е. Фыкину и В. И. Букину за помощь в нейтронографическом эксперименте.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Брэгг, Структура силикатов, Основные идеи геохимии, т. 3, Л., 1937.
² G. Tschermak, Sitzungsber. Wiener Akad., В. 115, 217 (1906). ³ Н. В. Белов, ДАН, т. 37, № 4, 156 (1942). ⁴ Н. В. Белов, В. П. Бугузов, Н. И. Головастиков, ДАН, т. 87, № 6, 953 (1952). ⁵ Н. G. Heide, K. Boll-Dornberger, Acta crystallogr., v. 8, № 4, 425 (1955). ⁶ В. И. Букин, Ю. З. Нозик и др., Геохимия, № 9, 1238 (1976). ⁷ Р. Н. Ribbe, G. V. Gibbs, M. M. Hamie, Am. Mineral., v. 62, 807 (1977). ⁸ А. Б. Товбис, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 16, 1131 (1971). ⁹ Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, там же, т. 18, 75 (1973). ¹⁰ G. E. Bacon, Acta crystallogr., v. A28, № 4, 357 (1972). ¹¹ G. M. Brown, R. Chidambaram, ibid., v. B25, № 4 (1969). ¹² А. Н. Корнев, Б. А. Максимов и др., ДАН, т. 205, № 4, 831 (1972).

Таблица 4

Средне-квадратичное отклонение σ вдоль главных осей э. т. к. и углы между кристаллографическими осями и главными осями э. т. к. молекул воды в структуре диоптаза

Атом	$i=1, 2, 3$	$\sigma, \text{Å}$	$\angle a_i$	$\angle b_i$	$\angle c_i$
O ₄	1	0,181	40°	80°	93°
	2	0,162	130	12	83
	3	0,119	83	96	8
H ₁	1	0,222	100	98	19
	2	0,205	135	16	87
	3	0,191	47	76	72
H ₂	1	0,241	96	24	91
	2	0,204	16	113	76
	3	0,125	83	83	14