

УДК 548.736.6:548.73

**КАТИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ В РЯДУ ПЕКТОЛИТ  $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ —СЕРАНДИТ  $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$** **И.В. Рождественская<sup>1</sup>, В.А. Васильева<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: ivrozhdestvenska@mail.ru

<sup>2</sup> Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург

E-mail: vasveronica@mail.ru

Статья поступила 21 января 2014 г.

Методами рентгеноструктурного анализа выполнены исследования структур ряда пектолит—серандит с общей формулой  $\text{HNaCa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Si}_3\text{O}_9$ , где  $0 < x < 2$ , со значениями  $x = 0,02, 0,14, 0,39$  и  $1,17$ . Катионы  $\text{Mn}^{2+}$  преимущественно занимают позицию M2 (0,02, 0,14, 0,34 и 0,90 ат. ед.). При этом  $\langle \text{M1—O} \rangle = 2,367\text{—}2,369$  Å уменьшается до  $2,355$  Å;  $\langle \text{M2—O} \rangle$  уменьшается от  $2,355$  до  $2,239$  Å. Расстояния  $\text{O3—O4} = 2,47\text{—}2,49$  Å, длины связи  $\text{H—O3} = 1,07\text{—}1,24$  Å и  $\text{H—O4} = 1,44\text{—}1,32$  Å. Для  $\langle \text{M1—O} \rangle$  и  $\langle \text{M2—O} \rangle$  в районе значений  $(\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) \approx 1$  на графике отмечается перелом. Параметры  $a, b, c$  и  $\beta$  уменьшаются линейно.

**Ключевые слова:** пектолит, серандит, рентгеноструктурный анализ, изоморфизм.**ВВЕДЕНИЕ**

Структуры ряда пектолит  $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ —серандит  $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  относятся к силикатам с трехзвенными кремнекислородными радикалами — однорядными цепочками  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ . Конденсация таких цепочек приводит к образованию двухрядных лент  $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$  (в ксонотлите, чароите), трубчатых трехрядных радикалов  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$  (в канасите, франкамените, мизерите, чароите) и более сложных трубчатых четырехрядных радикалов  $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$  (в чароите).

Исследование структур этого ряда позволяет выявить особенности упорядоченности катионов и структурные деформации при изоморфных замещениях  $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mn}$  в октаэдрических позициях. Впервые свойства и структура этих минералов были описаны в [1, 2]. Позже детальные структурные исследования были проведены рядом авторов [3—8].

Структуру минералов ряда пектолит—серандит можно представить как состоящую из двоянных колонок октаэдров M1 и M2, соединенных Na-восьмивершинниками (рис. 1). Такие стенки связываются трехзвенными цепочками тетраэдров  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ . Тетраэдры Si1 и Si2 диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  присоединяются своими вершинами к ребру октаэдра M2. Диортогруппы связываются в цепочки тетраэдрами Si3 и атомами водорода, которые располагаются между атомами кислорода O3 и O4 соседних диортогрупп цепочки.

Особенностями структуры этого ряда с общей формулой  $\text{HNaCa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Si}_3\text{O}_9$ , где  $0 < x < 2$ , являются: 1) упорядоченное расположение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  по позициям M1 и M2 структуры; 2) асимметричность сильной водородной связи  $\text{O3—H...O4}$  при расстоянии  $\text{O3—O4} = 2,45\text{—}2,48$  Å. Уточнение заселенностей позиций M1 и M2 указывает на то, что при увеличении содержания марганца в структуре катионы  $\text{Mn}^{2+}$  преимущественно занимают позицию M2, а катионы  $\text{Ca}^{2+}$  — позицию M1.

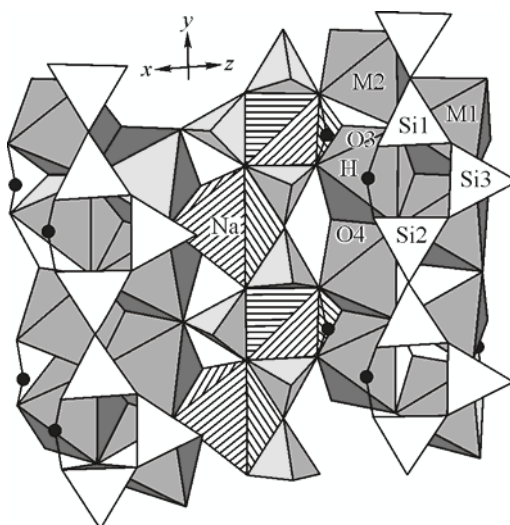


Рис. 1. Сочленение полиэдрических стенок и кремнекислородных цепочек в структуре пектолита

Наличие водорода между атомами кислорода O3 и O4 впервые предположили С.Т. Превит и М.Дж. Бюргер [9]. Более точные исследования методами монокристаллической рентгеновской дифрактометрии позволили установить положение протона на картах разностных синтезов Фурье [4, 7, 8, 10]. Во всех случаях максимум плотности, ассоциированный с протоном, был расположен ближе к кислороду O3 ( $H-O3 = 0,94-1,06 \text{ \AA}$ , в то время как  $H-O4 = 1,42-1,54 \text{ \AA}$ ). При исследовании Mn-содержащего пектолита на картах разностных синтезов Фурье был обнаружен пик электронной плотности, расположенный ближе к кислороду O3, но сильно вытянутый [5]. На плече этого пика, ближе к кислороду O4, авторы предложили вторую позицию водорода H2. Исходя из этой модели, они предположили разупорядоченность водорода между  $O3-H \dots O4$  и  $O3 \dots H-O4$  вдоль кремнекислородной цепи. Исследования структуры серандита методами нейтронной дифракции [7] также показали две позиции протона с заселенностями 0,84 и 0,16, сдвинутые к атомам кислорода O3 и O4 соответственно. Однако следует отметить, что эти же авторы при использовании методов рентгеновской дифракции нашли лишь одну позицию водорода, сдвинутую к O3.

Предыдущие структурные исследования ряда пектолит—серандит были выполнены для значений  $x = 0,01, 0,06, 0,27, 0,77, 1,66, 1,82$  и  $1,93$ . Однако изменения структуры при замещении  $Ca \leftrightarrow Mn$ , в частности размеров октаэдров M1 и M2, не были установлены. Нами выполнены исследования структур этого ряда со значениями  $x = 0,02, 0,14, 0,39$  и  $1,17$ , которые дополняют данные в интервале  $x$  от 0,06 до 0,77 и от 0,77 до 1,66 и позволяют проследить деформацию структуры при замещении  $Ca \leftrightarrow Mn$  во всем ряду пектолит—серандит.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались образцы из Мурунского щелочного массива, Якутия; из фенитов щелочно-ультраосновного комплекса Турьего полуострова; Хибинского и Ловозёрского массивов Кольского полуострова, Россия.

*Химический анализ.* Элементный микроанализ образцов 2 и 4 выполнен в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина на сканирующем электронном микроскопе Link AN-10000 с автоматическим спектрометром CamScan 4-DV (аналитик Ю.Л. Крецер). Условия эксперимента: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток зонда — 4 нА, время накопления спектра — 60 с (без учета мертвого времени). В качестве стандартов использовали аттестованные природные и искусственные соединения (альбит, диопсид, рутил — известного состава, железо, марганец). Элементный микроанализ образцов 6 и 8 проводили во ВСЕГЕИ на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, снабженном энергодисперсионным спектрометром INCA

Energy 450 (аналитик А. А. Антонов). Условия эксперимента: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток зонда — 1 нА, рабочее расстояние — 35 мм, алгоритм коррекции матричных эффектов — ХРР, время накопления спектра — 70 с (без учета мертвого времени). В качестве стандартов использовали аттестованные природные соединения (альбит, диопсид, родонит). Расчет предварительных кристаллохимических формул проводили на 6 катионов.

*Рентгеноструктурный анализ.* Наборы экспериментальных интенсивностей для исследования кристаллических структур получены на монокристалльном автоматическом рентгеновском дифрактометре Nicolet P3/R3,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), графитовый монохроматор, скорость съемки — переменная: 3—30 град./мин. Характеристика кристаллов, рентгеновского эксперимента, параметров элементарной ячейки и некоторые другие данные приведены в табл. 1.

Расчеты проводили с помощью комплекса программ CSD [ 11 ]. В качестве исходной модели для уточнения использовали данные для структуры пектолита из работы [ 5 ]. На первом этапе уточняли фактор шкалы и координаты атомов. Затем уточняли заселенности позиций. В качестве исходных в позициях M1 и M2 задавались катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , в позиции Na—катион  $\text{Na}^+$ . Рассеивающую способность этих позиций уточняли по массиву рефлексов с  $\sin\theta/\lambda < 0,5$ . Если рассеивающая способность уточняемых позиций M1 и M2 отличалась от рассеивающей способности  $\text{Ca}^{2+}$ , то для нее задавались два типа атомов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ). Далее содержание атомов

Т а б л и ц а 1

*Характеристика образцов, рентгеновского эксперимента и результатов уточнения структуры ряда пектолит—серандит  $\text{HNa}(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_9$*

Номер образца	2	4	6	8
Химическая формула	$\text{Na}_{1,07}(\text{Ca}_{1,94}\text{Mn}_{0,02} \times \text{Mg}_{0,02})\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	$\text{Na}_{1,03}(\text{Ca}_{1,84}\text{Mn}_{0,09} \times \text{Fe}_{0,03}\text{Ti}_{0,01})\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	$\text{Na}_{1,00}(\text{Ca}_{1,68}\text{Mn}_{0,44}) \times \text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	$\text{Na}_{0,97}(\text{Ca}_{0,89}\text{Mn}_{1,18}\text{Fe}_{0,04}) \times \text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}, 2$			
$a, \text{ \AA}$	7,982(3)	7,970(2)	7,943(3)	7,806(1)
$b, \text{ \AA}$	7,028(3)	7,027(2)	7,010(2)	6,957(1)
$c, \text{ \AA}$	7,022(3)	7,008(1)	6,987(2)	6,871(1)
$\alpha, \text{ град.}$	90,53(3)	90,54(2)	90,60(2)	90,68(1)
$\beta, \text{ град.}$	95,14(3)	95,07(2)	94,92(3)	94,34(1)
$\gamma, \text{ град.}$	102,58(3)	102,63(2)	102,68(2)	102,86(1)
$V, \text{ \AA}^3$	382,7(5)	381,3(3)	378,0(4)	362,6(2)
$d_x, \text{ г/см}^3$	2,88	2,91	2,97	3,45
$\mu, \text{ см}^{-1}$	1,96	2,1	2,4	4,2
Размер образца, мм	0,1×0,1×0,6	0,04×0,06×0,3	0,05×0,06×0,4	0,04×0,05×0,5
$\theta_{\text{max}}, \text{ град.}$	40,0	35,5	35,5	35
Пределы $h, k, l$	$0 \leq h \leq 15,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-13 \leq l \leq 13$	$0 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12$		$0 \leq h \leq 12,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-11 \leq l \leq 11$
Число отражений: изм./независ. $N_1/N_2$ с $I > 2\sigma(I), R_{\text{int}}$	3174/3161, 0,039	3753/3353, 0,051	3972/3955, 0,023	3428/3188, 0,027
Весовая схема	$w = 1/[\sigma_F^2 + 0,001F_{\text{obs}}^2]$	$w = 1/[\sigma_F^2 + 0,003F_{\text{obs}}^2]$	$w = 1/[\sigma_F^2 + 0,0008F_{\text{obs}}^2]$	$w = 1/[\sigma_F^2 + 0,0004F_{\text{obs}}^2]$
$N$ параметров	140	140	140	140
$R_1/wR_2$ по $N_2$	0,034/0,036	0,038/0,044	0,026/0,031	0,028/0,030
GOOF	0,98	0,85	1,06	1,19
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$	0,38/−0,31	0,36/−0,22	0,37/−0,27	0,33/−0,30

в каждой позиции корректировали по результатам уточнения рассеивающей способности позиции и данным химического анализа. После уточнения координат атомов, заселенностей позиций и параметров смещения в анизотропном приближении использовали программу DIFABS [12] для учета поглощения по форме образца. На последнем этапе проводили уточнение всех параметров. Положение атома водорода определяли по разностному синтезу Фурье. Координаты и изотропные параметры смещения атомов водорода уточняли. На заключительном этапе рассчитывали разностный синтез Фурье, по которому оценивали отсутствие значимых максимумов на картах электронной плотности. Заселенность позиций, координаты и параметры смещения атомов изученных образцов приведены в табл. 2, средние межатомные расстояния и углы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

*Составы позиций (кратность 2), относительные координаты и параметры смещения атомов в исследованных структурах*

Позиция	№ образца	Состав позиции	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{(is/eq)}^* 100 \text{ \AA}^{-2}$
1	2	3	4	5	6	7
Si1	2	Si	0,21852(7)	0,40177(8)	0,33755(8)	0,60(1)
	4	Si	0,2188(1)	0,4026(1)	0,3374(1)	0,51(2)
	6	Si	0,21869(4)	0,40368(4)	0,33734(4)	0,728(7)
	8	Si	0,21915(6)	0,40590(7)	0,33651(7)	0,74(1)
Si2	2	Si	0,21491(7)	0,95449(8)	0,34424(8)	0,61(1)
	4	Si	0,2140(1)	0,9555(1)	0,3450(1)	0,56(2)
	6	Si	0,21205(4)	0,95634(4)	0,34615(4)	0,762(7)
	8	Si	0,20615(6)	0,95903(7)	0,35013(7)	0,70(1)
Si3	2	Si	0,45057(7)	0,73559(8)	0,14466(9)	0,61(1)
	4	Si	0,4507(1)	0,7371(1)	0,1447(1)	0,55(2)
	6	Si	0,45064(4)	0,73929(4)	0,14431(4)	0,744(7)
	8	Si	0,45138(6)	0,74567(7)	0,14277(7)	0,71(1)
M1	2	Ca <sub>1,0</sub>	0,85470(5)	0,59365(6)	0,14490(6)	0,826(9)
	4	Ca <sub>1,0</sub>	0,85395(7)	0,59368(8)	0,14485(8)	0,73(1)
	6	Ca <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,05</sub>	0,85285(3)	0,59363(3)	0,14474(3)	0,971(5)
	8	Ca <sub>0,73</sub> Mn <sub>0,27</sub>	0,84942(4)	0,59375(5)	0,14344(5)	0,943(8)
M2	2	Ca <sub>0,98</sub> Mn <sub>0,02</sub>	0,84687(5)	0,08391(5)	0,14032(6)	0,820(9)
	4	Ca <sub>0,86</sub> Mn <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,03</sub> Ti <sub>0,01</sub>	0,84769(7)	0,08394(7)	0,13954(8)	0,71(1)
	6	Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>0,34</sub>	0,84846(2)	0,08427(3)	0,13852(3)	0,935(5)
	8	Ca <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,90</sub>	0,85168(4)	0,08456(4)	0,13415(4)	0,959(7)
Na	2	Na <sub>1,0</sub>	0,5525(1)	0,2592(2)	0,3439(2)	1,73(3)
	4	Na <sub>1,0</sub>	0,5532(2)	0,2583(2)	0,3443(2)	1,66(4)
	6	Na <sub>0,98</sub>	0,55350(7)	0,25504(9)	0,34557(9)	1,77(2)
	8	Na <sub>0,98</sub>	0,5574(1)	0,2463(1)	0,3503(1)	1,64(2)
O1	2	O	0,6525(2)	0,7877(2)	0,1271(2)	0,96(4)
	4	O	0,6534(3)	0,7901(3)	0,1265(3)	0,96(5)
	6	O	0,6544(1)	0,7942(1)	0,1253(1)	1,16(2)
	8	O	0,6580(2)	0,8060(2)	0,1198(2)	1,16(3)
O2	2	O	0,3298(2)	0,7054(2)	0,9458(2)	0,90(4)
	4	O	0,3300(3)	0,7079(3)	0,9459(3)	0,88(5)
	6	O	0,3289(1)	0,7110(1)	0,9455(1)	1,14(2)
	8	O	0,3249(2)	0,7221(2)	0,9446(2)	1,08(3)

О к о н ч а н и е т а б л. 2

1	2	3	4	5	6	7
O3	2	O	0,1860(2)	0,4965(2)	0,5395(2)	0,99(4)
	4	O	0,1868(3)	0,4972(3)	0,5399(3)	0,95(5)
	6	O	0,1880(1)	0,5012(1)	0,5397(1)	1,13(2)
	8	O	0,1894(2)	0,5067(2)	0,5406(2)	1,16(3)
O4	2	O	0,1771(2)	0,8462(2)	0,5412(2)	1,07(4)
	4	O	0,1740(3)	0,8480(3)	0,5424(3)	1,09(6)
	6	O	0,1698(1)	0,8483(1)	0,5442(1)	1,29(2)
	8	O	0,1554(2)	0,8526(2)	0,5511(2)	1,18(3)
O5	2	O	0,0634(2)	0,3859(2)	0,1731(2)	0,83(4)
	4	O	0,0636(3)	0,3859(3)	0,1709(2)	0,77(5)
	6	O	0,0624(1)	0,3864(1)	0,1728(1)	1,02(2)
	8	O	0,0611(2)	0,3859(2)	0,1732(3)	1,04(3)
O6	2	O	0,0603(2)	0,8960(2)	0,1773(2)	0,87(4)
	4	O	0,0599(3)	0,8976(3)	0,1768(3)	0,86(5)
	6	O	0,0588(1)	0,8988(1)	0,1761(1)	1,13(2)
	8	O	0,0557(2)	0,9028(2)	0,1734(2)	1,06(3)
O7	2	O	0,3993(2)	0,5345(2)	0,2716(2)	0,99(4)
	4	O	0,3997(3)	0,5345(3)	0,2693(3)	0,92(5)
	6	O	0,4006(1)	0,5340(1)	0,2668(1)	1,19(2)
	8	O	0,4043(2)	0,5329(2)	0,2583(2)	1,19(3)
O8	2	O	0,3948(2)	0,9089(2)	0,2747(2)	1,05(4)
	4	O	0,3949(3)	0,9084(3)	0,2779(3)	1,12(5)
	6	O	0,3942(1)	0,9079(1)	0,2811(1)	1,25(2)
	8	O	0,3922(2)	0,9045(2)	0,2926(2)	1,02(3)
O9	2	O	0,2634(2)	0,1911(2)	0,3848(2)	0,88(4)
	4	O	0,2638(3)	0,1917(3)	0,3863(3)	0,77(5)
	6	O	0,2640(1)	0,1929(1)	0,3879(1)	1,03(2)
	8	O	0,2644(2)	0,1955(2)	0,3922(2)	0,96(3)
H	2	H	0,872(9)	0,363(8)	0,470(9)	10,3(24)
	4	H	0,842(10)	0,360(11)	0,461(12)	10,9(28)
	6	H	0,865(6)	0,355(7)	0,475(7)	10,8(15)
	8	H	0,848(9)	0,333(7)	0,496(7)	10,132

Примечание:  $*U_{\text{eq}} = 1/3[U_{11}a^*a^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*bccos\alpha]$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Элементный микроанализ исследованных образцов (в мас. %)

**обр. 2:** SiO<sub>2</sub> 53,87, MnO 0,36, FeO 0,03, MgO 0,28, CaO 32,55, Na<sub>2</sub>O 9,92, Σ 97,01;

**обр. 4:** SiO<sub>2</sub> 53,79, TiO<sub>2</sub> 0,14, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,20, MnO 1,36, FeO 0,68, CaO 30,86, Na<sub>2</sub>O 9,50, Σ 97,07;

**обр. 6:** SiO<sub>2</sub> 53,47, MnO 9,18, CaO 27,90, Na<sub>2</sub>O 9,15, Σ 99,70;

**обр. 8:** SiO<sub>2</sub> 50,27, MnO 23,37, FeO 0,76, CaO 13,91, Na<sub>2</sub>O 8,37, Σ 96,68.

В пересчете на 6 катионов

**обр. 2:** Si 3, Mn 0,02, Mg 0,02, Ca 1,94, Na 1,07, Σ(Mn+Fe+Mg) 0,04;

**обр. 4:** Si 3, Ti 0,01, Al 0,01, Mn 0,09, Fe 0,03, Ca 1,84, Na 1,03, Σ(Mn+Fe+Mg) 0,13;

**обр. 6:** Si 3, Mn 0,44, Ca 1,68, Na 1,00, Σ(Mn+Fe+Mg) 0,44;

**обр. 8:** Si 2,9, Mn 1,18, Fe 0,04, Ca 1,89, Na 0,97, Σ(Mn+Fe+Mg) 1,22.

Средние межатомные расстояния (Å) и углы (град.) в изученных структурах

№ образца	2	4	6	8
Межатомное расстояние				
<M1—O>	2,367(3)	2,369(3)	2,367(2)	2,355(2)
<M2—O>	2,355(3)	2,343(3)	2,321(3)	2,239(2)
<Na—O>	2,577(4)	2,574(3)	2,566(3)	2,535(2)
<Si1—O>	1,625(3)	1,625(3)	1,626(3)	1,621(2)
<Si2—O>	1,625(3)	1,626(3)	1,624(3)	1,623(2)
<Si3—O>	1,636(3)	1,636(3)	1,636(3)	1,632(2)
H—O3	1,18(6)	1,07(8)	1,17(5)	1,24(5)
H—O4	1,44(6)	1,44(8)	1,40(5)	1,32(5)
O3—O4	2,474(3)	2,489(3)	2,469(2)	2,480(2)
Угол				
Si1—O9—Si2	147,7(2)	147,1(2)	146,3(2)	144,4(1)
Si1—O7—Si3	134,9(2)	134,7(2)	134,0(2)	131,9(1)
Si2—O8—Si3	136,8(2)	136,8(2)	136,9(2)	136,9(1)
O3—H—O4	142,1(5)	163,4(7)	147,5(4)	151,4(4)

По результатам химического анализа в структуру исследованных образцов кроме катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в незначительном количестве входят катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Уточнение заселенностей показывает, что позиция M1 в образцах 2 и 4 заселена катионами  $\text{Ca}^{2+}$ , в образцах 6 и 8 в эту позицию входят в небольших количествах катионы  $\text{Mn}^{2+}$  (0,05 и 0,27 ат. ед. соответственно) (см. табл. 2). В позицию M2 катионы  $\text{Mn}^{2+}$  входят даже при незначительном их содержании в структуре (0,02 ат. ед. в образце 2). При увеличении содержания катионов  $\text{Mn}^{2+}$  (а также  $\text{Fe}^{2+}$ ) в структуре (образцы 4, 6 и 8) они преимущественно занимают позицию M2 (0,14, 0,34 и 0,90 ат. ед. соответственно) (см. табл. 2). Такое распределение двухвалентных катионов по позициям M1 и M2 подтверждается средними размерами <M—O> этих позиций: <M1—O> = 2,367—2,369 Å для образцов 2, 4 и 6 и уменьшается до 2,355 Å в образце 8 (см. табл. 3); <M2—O> уменьшается от 2,355 в образце 2 до 2,239 Å в образце 8 с максимальным содержанием  $\text{Mn}^{2+}$  в этой позиции. <Na—O> уменьшается от 2,577 до 2,535 Å. Межатомные расстояния O3—O4 = 2,47—2,49 Å, длины связи H—O3 = 1,07—1,24 Å и H—O4 = 1,44—1,32 Å близки для изученных образцов и отличаются в пределах  $3\sigma$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллохимические формулы и параметры элементарных ячеек образцов ряда пектолит—серандит, полученные в данной работе, и литературные данные приведены в табл. 4.

Среди изученных к настоящему времени образцов пектолита отсутствуют образцы с содержанием только катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в обеих позициях M1 и M2. Небольшое содержание катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в октаэдре M2 присутствует в образцах 1, 2 и 3 (см. табл. 4).

Даже при незначительном содержании катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в октаэдре M2 размеры октаэдров M1 и M2 значительно отличаются (см. табл. 3). В образце 2, например, с содержанием катионов  $\text{Mn}^{2+}$  0,02 ат. на формулу в позиции M2 <M1—O> = 2,367(3) Å больше <M2—O> = 2,355(3) Å. Можно предположить, что такое различие в размерах октаэдров M1 и M2 связано не только с входением катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в позицию M2, но и с особенностями структуры пектолита. Во-первых, диортогруппа  $\text{Si}_2\text{O}_7$  присоединяется к ребру O5—O6 = 3,438 Å октаэдра M2, а ребро O5—O6 = 3,591 Å октаэдра M1 находится между диортогруппами. Для образца 2 с минимальным содержанием катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в позиции M2 расстояния между катионами в позициях

Т а б л и ц а 4

## Кристаллохимические формулы и параметры элементарной ячейки ряда пектолит—серандит

№п/п*	Кристаллохимическая формула	Параметры ячейки					
		a, Å	b, Å	c, Å	α, град.	β, град.	γ, град.
1	HNa <sub>0,97</sub> (Ca <sub>1,98</sub> Fe <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,01</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,99	7,04	7,02	90,31	95,11	102,28
2	HNa <sub>1,0</sub> (Ca <sub>1,0</sub> )(Ca <sub>0,98</sub> Mn <sub>0,02</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,982(3)	7,028(3)	7,022(3)	90,53(3)	95,14(3)	102,58(3)
3	HNa <sub>1,0</sub> (Ca <sub>1,0</sub> )(Ca <sub>0,94</sub> Mn <sub>0,06</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,980(1)	7,023(1)	7,018(1)	90,54(1)	95,14(1)	102,55(1)
4	HNa <sub>1,0</sub> (Ca <sub>1,0</sub> )(Ca <sub>0,86</sub> Mn <sub>0,11</sub> Fe <sub>0,03</sub> Ti <sub>0,01</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,970(2)	7,027(2)	7,008(1)	90,54(2)	95,07(2)	102,63(2)
5	HNa <sub>1,0</sub> (Ca <sub>1,0</sub> )(Ca <sub>0,73</sub> Mn <sub>0,27</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,957(1)	7,020(1)	7,001(1)	90,56(1)	94,96(1)	102,72(1)
5a	HNa <sub>1,0</sub> (Ca <sub>1,0</sub> )(Ca <sub>0,73</sub> Mn <sub>0,27</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,922(1)	7,009(1)	6,977(1)	90,60(1)	95,04(1)	102,72(1)
6	HNa <sub>1,0</sub> (Ca <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,05</sub> )(Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>0,34</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,943(3)	7,010(2)	6,987(2)	90,60(2)	94,92(3)	102,68(2)
7	HNa <sub>1,0</sub> (Ca <sub>0,87</sub> Mn <sub>0,13</sub> )(Ca <sub>0,36</sub> Mn <sub>0,64</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,868	6,978	6,919	90,72	94,53	102,92
8	HNa <sub>0,98</sub> (Ca <sub>0,73</sub> Mn <sub>0,27</sub> )(Ca <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,90</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,806(1)	6,957(1)	6,871(1)	90,68(1)	94,34(1)	102,86(1)
9	HNa <sub>1,00</sub> (Ca <sub>0,34</sub> Mn <sub>0,66</sub> )(Mn <sub>1,00</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,740	6,913	6,789	90,51	94,26	103,05
10	HNa <sub>1,00</sub> (Ca <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,84</sub> )(Ca <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,98</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,683(1)	6,889(1)	6,747(1)	90,53(5)	94,12(2)	102,75(2)
11	HNa <sub>1,00</sub> (Ca <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,94</sub> )(Ca <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,99</sub> )Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	7,7185(4)	6,9064(5)	6,7624(5)	90,492(5)	94,085(5)	102,775(2)

\* 1 — [ 9 ]; 2 — наши данные; 3 — [ 5 ]; 4 — наши данные; 5, 5a — [ 8 ]; 6 — наши данные; 7 — [ 4 ]; 8 — наши данные; 9 — [ 6 ]; 10 — [ 3 ]; 11 — [ 7 ].

M2—Si1 = 3,468, M2—Si2 = 3,455 и M2—Si3 = 3,429 Å существенно меньше, чем расстояния между катионами в позициях M1—Si1 = 3,621, M1—Si2 = 3,563 и M1—Si3 = 3,463 Å. Во-вторых, катионы Na<sup>+</sup> также располагаются не симметрично относительно катионов в позициях M1 и M2. Расстояния M2—Na = 3,303, а M1—Na = 3,390 Å. Таким образом, вокруг позиции M2 катионы располагаются на более близких расстояниях, чем вокруг позиции M1. В результате связи M2—O1 = 2,305, M2—O2 = 2,307 и M2—O4 = 2,319 Å короче аналогичных связей в октаэдре M1: M1—O1 = 2,325, M1—O2 = 2,333 и M1—O3 = 2,342 Å. Соответственно, размер октаэдра M2 <M2—O> = 2,355 Å меньше октаэдра M1 <M1—O> = 2,367 Å. Поэтому в структурах ряда пектолит—серандит катионы с меньшими ионными радиусами ( $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,97$ ,  $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,92$  Å,  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,14$  Å) [ 13 ] первоначально входят преимущественно в позицию M2.

На рис. 2 показана динамика изменения длин связей в октаэдрах M1 и M2 и Na-полиэдре, а также изменение параметров элементарной ячейки с изменением состава. Для построения графика использованы данные, полученные в настоящей работе и из литературы. Средняя длина связи <M1—O> изменяется слабо до  $x \approx 1$  (<M1—O> = 0,0131x + 2,366, где x — суммарное содержание Mn<sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup> в формульных единицах), а затем линейно уменьшается: (<M1—O> = -0,1442x + 2,5234). Средняя длина связи <M2—O>, наоборот, сначала линейно уменьшается (<M2—O> = -0,1244x + 2,359), а потом практически не изменяется: (<M2—O> = -0,0068x + 2,2492). Такое поведение средних длин связей подтверждает упорядоченный характер заполнения двух октаэдрических позиций в ряду пектолит — серандит. Для межатомных расстояний <M1—O> и <M2—O> в районе значений Mn<sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup> ≈ 1 на графике отмечается перелом.

При изменении состава октаэдрических позиций в ряду пектолит—серандит средние длины связи в тетраэдрах уменьшаются незначительно (<Si1—O> от 1,625 до 1,621, <Si2—O> от 1,625 до 1,623 и <Si3—O> от 1,636 до 1,632 Å в структурах образцов 2 и 8 соответственно), однако сама кремнекислородная цепочка сжимается. Среди углов Si—O—Si наибольшему изменению подвергаются углы Si1—O7—Si3 (от 134,9 до 131,1°) и Si1—O9—Si2 (от 147,7 до 144,4°). Межатомные расстояния <Na—O>, несмотря на постоянный состав позиции, изменяются с изменением длин связей в октаэдрах и углов в трехзвенной кремнекислородной цепочке в соответствии с уравнением регрессии <Na—O> = -0,0476x + 2,5809. Уменьшение

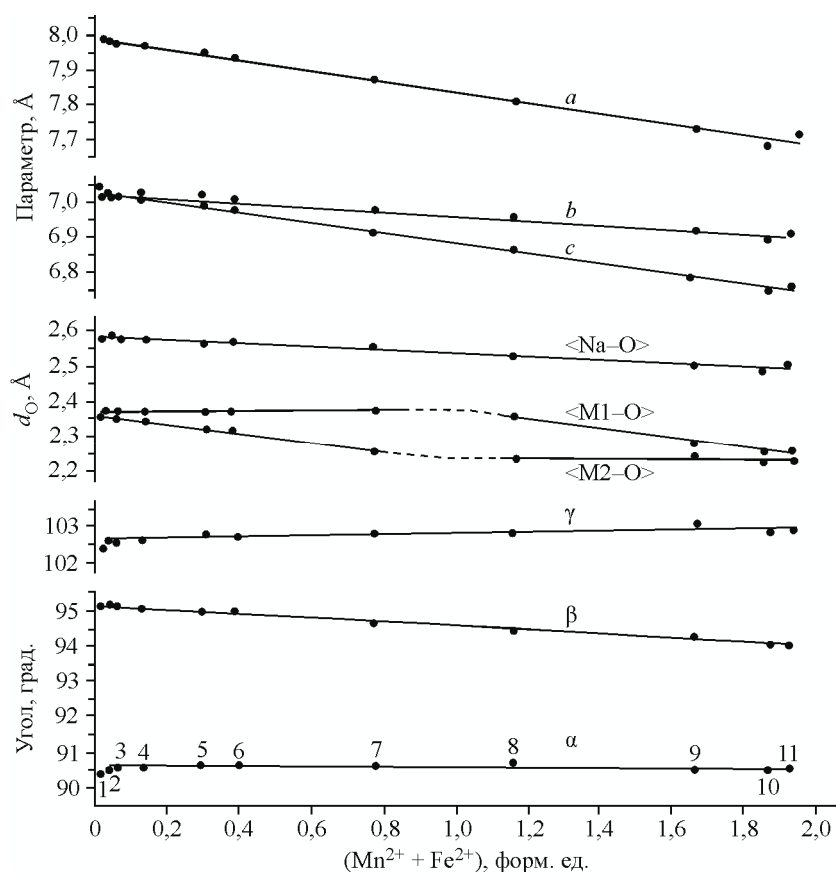


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки и средних длин связей катион—кислород от содержания  $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$  в структурах ряда пектолит—серандит. Цифры вдоль оси абсцисс соответствуют номерам в табл. 4

длин связей в полиэдрах и углов между тетраэдрами приводит к уменьшению параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  элементарной ячейки и угла  $\beta$  (см. табл. 4 и рис. 2). Несмотря на то, что средние длины связей  $\langle \text{M1-O} \rangle$  и  $\langle \text{M2-O} \rangle$  в октаэдрах в районе значений  $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \approx 1$  претерпевают перелом, параметры элементарной ячейки изменяются линейно. Ниже приводятся уравнения, в соответствии с которыми изменяются параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ :  $a = -0,16x + 7,9903$ ;  $b = -0,0751x + 7,0325$ ;  $c = -0,1491x + 7,0287$ ;  $\alpha = -0,0082x + 90,568$ ;  $\beta = -0,5584x + 95,128$ ;  $\gamma = 0,125x + 102,62$ , где  $x$  — суммарное содержание  $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$  в формульных единицах.

Внимание исследователей привлекает необычное положение атома водорода между кислородами соседних диортогрупп ( $\text{O3}$  и  $\text{O4}$ ) с образованием близких по величине коротких связей ( $\sim 0,9$ — $1,4$  Å). Межатомное расстояние  $\text{O3-O4} \approx 2,5$  Å, угол  $\text{O3-H-O4}$  меньше  $180^\circ$ . Кислород в позиции  $\text{O3}$  связан с катионами в позициях  $\text{M1}$ ,  $\text{Si1}$  и  $\text{Na}$ , кислород в позиции  $\text{O4}$  — с катионами в позициях  $\text{M2}$ ,  $\text{Si2}$  и  $\text{Na}$ . Отрицательный заряд кислорода в обеих позициях  $\text{O3}$  и  $\text{O4}$  не скомпенсирован примерно на  $0,5$  е. Для всех исследованных структур длины связи  $\text{O3-Si1}$  ( $1,628$ — $1,616$  Å) больше длин связи  $\text{O4-Si2}$  ( $1,611$ — $1,604$  Å) и  $\text{O3-M1}$  ( $2,342$ — $2,206$  Å) больше  $\text{O4-M2}$  ( $2,319$ — $2,153$  Å) (табл. 5).

Несмотря на то, что длины связи  $\text{O3-Na}$  ( $2,466$ — $2,378$  Å) короче, чем длины связи  $\text{O4-Na}$  ( $2,535$ — $2,461$  Å), заряд кислорода  $\text{O3}$  скомпенсирован на меньшую величину, чем заряд кислорода  $\text{O4}$ , так как заряд катионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{M}^{2+}$  значительно выше заряда катиона  $\text{Na}^+$ . Таким образом, заряд кислорода в позициях  $\text{O3}$  и  $\text{O4}$  компенсируется водородом, который располагается ближе к кислороду в позиции  $\text{O3}$ . Длина связи  $\text{H-O3} = 0,94$ — $1,24$  Å короче длины связи  $\text{H-O4} = 1,54$ — $1,32$  Å во всех исследованных структурах. Разупорядоченность водорода между



Т а б л и ц а 5

Длина связи атомов кислорода в позициях O3 и O4 с ближайшими катионами

№ обр.	Длина связи, Å					
	O3—Si1	O4—Si2	O3—M1	O4—M2	O3—Na	O4—Na
2	1,626(3)	1,605(3)	2,342(3)	2,319(3)	2,466(3)	2,501(4)
3	1,626	1,606	2,340	2,314	2,461	2,501
4	1,625(3)	1,606(3)	2,336(3)	2,305(3)	2,454(3)	2,516(3)
5	1,625(3)	1,611(2)	2,339(2)	2,291(2)	2,441(2)	2,526(3)
6	1,624(2)	1,610(2)	2,338(2)	2,285(2)	2,435(3)	2,523(3)
7*	—	—	2,336	2,240	—	—
8	1,616(2)	1,609(2)	2,309(2)	2,208(2)	2,378(2)	2,535(2)
9*	—	—	2,240	2,169	—	—
10	1,627	1,607	2,206	2,153	2,384	2,461
11	1,628(1)	1,604(1)	2,212(1)	2,161(1)	2,403(1)	2,487(1)

\* Примечание: для образцов 7 и 9 в работах [4, 6] не приведены данные для длин связи Si—O и Na—O.

O3—H...O4 и O3...H—O4, найденная в работах [5, 7], может быть связана с некоторой разупорядоченностью структуры, характерной для этого типа соединений.

#### ВЫВОДЫ

Показано, что упорядоченный характер распределения катионов по позициям M1 и M2 в структурах ряда пектолит—серандит  $\text{HNaCa}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Si}_3\text{O}_9$  определяется особенностями структуры: диортогруппа  $\text{Si}_2\text{O}_7$  присоединяется к ребру октаэдра M2, а ребро октаэдра M1 находится между диортогруппами. Вокруг позиции M2 катионы располагаются на более близких расстояниях, чем вокруг позиции M1, октаэдр M2 меньше октаэдра M1 даже при минимальном содержании Mn в структуре.

Впервые установлено, что упорядоченное распределение катионов приводит к излому зависимости средних длин связей  $\langle \text{M—O} \rangle$  в октаэдрах M1 и M2 от химического состава при  $x \approx 1$ . При этом параметры элементарной ячейки изменяются линейно. Асимметричность связи O3—H...O4 во всем ряду минералов объясняется тем, что заряд кислорода в позиции O3 не скомпенсирован в большей степени, чем заряд кислорода в позиции O4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-05- 01119-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaller W.T. // Amer. Miner. – 1955. – P. 1022.
2. Buerger M.J. // Zeit. für Kristall. – 1956. – **108**. – S. 248.
3. Takeuchi Y., Kudoh Y., Yamanaka T. // Amer. Mineral. – 1976. – **61**, № 3—4. – P. 229.
4. Ohashi. Y. // Geol. Soc. Amer. Abst. Prog. – 1976. – **8**, № 6. — P. 1034.
5. Takeuchi Y., Kudoh Y. // Zeit. für Kristall. – 1977. – **146**. – S. 281.
6. Ohashi. Y., Finger L.W. // Amer. Mineral. – 1978. – **63**. – P. 274.
7. Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J., Sheldon R.I. // Amer. Mineral. – 2000. – **85**. – P. 745.
8. Arakcheeva A., Pattison Ph., Meisser N., Chapius G., Pekov I., Thelin Ph. // Zeit. für Kristall. – 2007. – **222**. – S. 696.
9. Prewitt C.T., Buerger M.J. // Min. Soc. of America, Special paper 1. – 1963. – P. 293.
10. Prewitt C.T. // Zeit. für Kristall. – 1967. – **125**. – S. 298.
11. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Pecharski V.K, Zavalii P.Yu., Fundamenskii V.S. // Collected Abstracts XII Eur. Cryst. Meeting. – Moscow, 1989. – **3**. – P. 155.
12. Walker N., Stuart D. // Acta Crystallogr. – 1983. – **A39**. – P. 158.
13. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**. – P. 751.