

УДК 549.657: 548.734:539.89

**СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО ЦИРКОНОСИЛИКАТА ЭЛЬПИДИТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ****Ю.В. Серёткин<sup>1,2</sup>, В.В. Бакакин<sup>3</sup>, И.В. Пеков<sup>4</sup>**<sup>1</sup> *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: yuvs@igm.nsc.ru

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет*<sup>3</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*<sup>4</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**Статья поступила 31 января 2014 г.*

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа при высоком давлении (до 4,95 ГПа) изучено поведение природного цеолитоподобного гетерокаркасного цирконосиликата эльпидита  $[\text{Na}_{1,65}\text{Ca}_{0,15}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}]$ , пр. группа *Pbcm*,  $a = 7,13201(19)$ ,  $b = 14,6787(4)$ ,  $c = 14,6297(3)$  Å,  $V = 1531,56(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . При давлении выше 1,2 ГПа эльпидит претерпевает фазовый переход с удвоением *a*-параметра элементарной ячейки, пр. группа *Pbca*. Переход обусловлен оппозитным разворотом исходно эквивалентных Zr-октаэдров. Выше 3,5 ГПа обнаружен еще один фазовый переход с понижением симметрии до моноклинной, пр. группа *C112<sub>1</sub>/a*. Деформация каркаса приводит к частичной переориентации водородных связей во внекаркасной подсистеме и изменению конфигурации Na, H<sub>2</sub>O-цепей от односторонне разветвленной к двусторонне разветвленной.

**Ключевые слова:** цирконосиликат, эльпидит, кристаллическая структура, высокое давление, фазовые переходы.

**ВВЕДЕНИЕ**

Минерал эльпидит с идеализированной формулой  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  относится к группе микропористых цеолитоподобных соединений. Основой его структуры [1] служит гетерополиэдрический каркас из силикатных тетраэдрических лент  $\text{Si}_6\text{O}_{15}$  и изолированных октаэдров  $\text{ZrO}_6$ . Цеолитные полости, содержащие катионы  $\text{Na}^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , образуют трехмерную систему каналов. Для эльпидита, как и для многих "классических" цеолитов с тетраэдрическими каркасами, характерна способность к ионному обмену в мягких условиях. Ряд его катионзамещенных форм детально изучен кристаллоструктурными методами [2], тогда как поведение эльпидита при высоком давлении ранее не исследовалось. Между тем интерес к эволюции микропористых соединений при высоком давлении обусловлен большой технологической значимостью получаемых на их основе наноматериалов [3, 4]. Эти исследования важны и в плане познания закономерностей поведения каркасных минералов при сжатии силикатного вещества в земной коре.

В работе представлены результаты изучения поведения эльпидита  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}]$  при давлении до 4,95 ГПа.

Кристаллоструктурные параметры эльпидита в зависимости от давления

<i>P</i> , ГПа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\gamma$ , град.	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Пр. группа
0,0001	7,13201(19)	14,6787(4)	14,6297(3)		1531,56(7)	<i>Pbcm</i>
0,91	7,1193(6)	14,629(14)	14,5796(9)		1518,4(15)	<i>Pbcm</i>
1,19	7,1037(5)	14,633(11)	14,5501(8)		1512,5(11)	<i>Pbcm</i>
1,91	14,0806(9)	14,540(8)	14,4449(7)		2957,3(16)	<i>Pbca</i>
2,48	13,9891(9)	14,527(6)	14,3721(7)		2920,7(7)	<i>Pbca</i>
3,04	13,8996(10)	14,492(9)	14,2841(8)		2877(2)	<i>Pbca</i>
3,53	13,8556(14)	14,459(10)	14,2480(8)		2854(2)	<i>Pbca</i>
3,99*	13,802(2)	14,374(17)	14,1859(11)	90,37(4)	2814(3)	<i>C112<sub>1</sub>/a</i>
3,99*	9,995(7)	9,932(7)	14,1859(11)	92,33(6)	1407,1(14)	<i>P112<sub>1</sub>/n</i>
4,43	9,9027(15)	9,8993(12)	14,1462(9)	92,58(6)	1400,4(12)	<i>P112<sub>1</sub>/n</i>
4,97	10,006(7)	9,849(7)	14,1108(11)	92,61(7)	1389,2(15)	<i>P112<sub>1</sub>/n</i>

\* Приведены два альтернативных выбора метрики ЭЯ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ

Образец эльпидита состава  $\text{Na}_{1,65}\text{Ca}_{0,15}\text{K}_{0,01}\text{Zr}_{1,00}\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \approx 3$ ) найден в пегматите щелочных гранитов массива Хан-Богдо (Монголия) [2]. Нами исследовался методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа фрагмент кристалла размерами 0,21×0,13×0,04 мм. Массив дифракционных данных при нормальных условиях накоплен на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini с CCD-детектором (излучение  $\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор, коллиматор 0,5 мм). Обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ CrysAlis Pro. Коррекцию на поглощение проводили полуэмпирически методом мульти-сканирования. В качестве стартовых параметров использовали структурные данные из [2]; уточнение структуры проведено в программе SHELX-97 [5].

Эксперименты при высоком давлении проводили на том же кристалле в ячейке с алмазными наковальнями конструкции Boehler-Almax [6]. Использовали стальную гasketу толщиной 200 мкм, продавленную до 120 мкм, рабочее отверстие 0,3 мм. Образец сжимали в смеси метанола и этанола в соотношении 4:1. Давление в ячейке измеряли по смещению линии флюоресценции  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  [7]. Экспериментальный массив накапливали по схеме, описанной в работе [8] и модифицированной для нашего прибора.

Накопленные дифракционные данные обрабатывали следующим образом. На первом этапе вручную выбирали 20—30 дифракционных пиков от образца и определяли параметры элементарной ячейки (ЭЯ) и матрицу ориентации кристалла. После процедуры поиска пиков найденную ЭЯ использовали для индентификации рефлексов образца (около 30 % от общего числа рефлексов). Дальнейшую обработку дифракционного массива проводили без учета рефлексов от алмазных наковален. Перекрытие рефлексов от образца и наковален проверяли визуальным контролем 2D-фреймов; перекрывающиеся рефлексы из экспериментального массива удаляли. Учет поглощения излучения алмазными наковальнями и частичного затенения кристалла гasketой выполняли с использованием программы Absorb 6.1 [9]. В области давления ниже 1,9 ГПа в качестве стартовой модели использовали параметры структуры, определенные в предыдущей по давлению точке; структуры фаз высокого давления определены прямыми методами и далее уточнены в программе SHELX-97 [5].

Параметры ЭЯ эльпидита при разных давлениях приведены в табл. 1, детали эксперимента и уточнения структуры — в табл. 2. Структурные параметры для исходной фазы и фаз высокого давления даны в табл. 3—5. Для исходной структуры номенклатура неводородных атомов взята из [2].

Т а б л и ц а 2

Данные рентгеноструктурного анализа эльпидита при высоком давлении

Давление, ГПа	0,0001	0,91	1,19	1,92	4,95
$a$ , Å	7,13201(19)	7,1193(6)	7,1037(5)	14,0806(9)	13,7171(18)
$b$ , Å	14,6787(4)	14,629(14)	14,633(11)	14,540(8)	14,356(18)
$c$ , Å	14,6297(3)	14,5796(9)	14,5501(8)	14,4449(7)	14,1108(11)
$\gamma$ , град.					90,91(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1531,56(7)	1518,4(15)	1512,5(11)	2957,3(16)	2778(4)
Пр. группа, $Z$	$Pbcm$ , 4	$Pbcm$ , 4	$Pbcm$ , 4	$Pbca$ , 8	$C112_1/a$ , 8
$\rho_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,597	2,620	2,630	2,663	2,835
Область сканирования $2\theta$ , град.	3,92—63,72	5,58—63,09	5,60—63,38	4,92—63,86	2,88—33,03
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,387	1,399	1,404	1,435	1,528
$I_{hkl}$ изм./незав.	28377/2689	6626/908	6623/912	12972/1980	6808/1280
$R_{\text{int}}$	0,0498	0,0725	0,0763	0,1036	0,1306
$I > 2\sigma(I)$	2224	478	473	811	644
$N$	146	146	144	247	253
$R1$ , $wR2$ для $I > 2\sigma(I)$	0,0587, 0,0930	0,0570, 0,0883	0,0522, 0,0879	0,0875, 0,1776	0,1406, 0,2496
$R1$ , $wR2$ для всех $I_{hkl}$	0,0765, 0,0979	0,1194, 0,0990	0,1200, 0,1006	0,1970, 0,2121	0,2067, 0,2654

Т а б л и ц а 3

Координаты и тепловые параметры базисных атомов в структуре эльпидита,  $P < 1,2$  ГПа

Давле- ние, ГПа	0,0001	0,91	1,19	Давле- ние, ГПа	0,0001	0,91	1,19
1	2	3	4	5	6	7	8
Zr $x$	0,49607(7)	0,4961(2)	0,4957(2)	O8 $x$	0,2820(6)	0,2847(11)	0,2859(12)
$y$	0,25	0,25	0,25	$y$	0,3739(3)	0,3750(17)	0,3753(17)
$z$	0,5	0,5	0,5	$z$	0,75	0,75	0,75
$U_{\text{eq}}$	0,00839(10)	0,0108(12)	0,0106(13)	$U_{\text{eq}}$	0,0171(8)	0,031(13)	0,024(13)
Si1 $x$	0,77317(14)	0,7726(4)	0,7723(4)	O9 $x$	0,2883(4)	0,2889(8)	0,2902(9)
$y$	0,38618(7)	0,3868(6)	0,3884(7)	$y$	0,30990(19)	0,3095(13)	0,3133(13)
$z$	0,64605(7)	0,64570(18)	0,64569(19)	$z$	0,58184(19)	0,5804(4)	0,5805(4)
$U_{\text{eq}}$	0,0109(2)	0,012(4)	0,022(4)	$U_{\text{eq}}$	0,0189(6)	0,022(10)	0,014(9)
Si2 $x$	0,50568(15)	0,5047(5)	0,5049(5)	Na1 $x$	0,4411(6)	0,4409(11)	0,4402(12)
$y$	0,04718(6)	0,0472(4)	0,0469(4)	$y$	0,2306(2)	0,2303(17)	0,2303(18)
$z$	0,64184(6)	0,64114(11)	0,64085(12)	$z$	0,75	0,75	0,75
$U_{\text{eq}}$	0,01074(17)	0,018(3)	0,015(3)	Occ.	$\text{Na}_{0,778(11)}$	$\text{Na}_{0,79(2)}$	$\text{Na}_{0,80(2)}$
Si3 $x$	0,21904(14)	0,2196(4)	0,2196(4)	$U_{\text{eq}}$	0,0347(13)	0,055(14)	0,062(14)
$y$	0,39133(7)	0,3918(6)	0,3905(6)	Na2 $x$	-0,0036(3)	-0,0044(7)	-0,0042(7)
$z$	0,64448(7)	0,64423(18)	0,64423(19)	$y$	0,25	0,25	0,25
$U_{\text{eq}}$	0,0108(2)	0,022(4)	0,018(4)	$z$	0,5	0,5	0,5
O1 $x$	0,9953(4)	0,9965(9)	0,9954(10)	Occ.	$\text{Na}_{0,801(14)}\text{Ca}_{0,199(14)}$	$\text{Na}_{0,81(3)}\text{Ca}_{0,19(3)}$	$\text{Na}_{0,81(3)}\text{Ca}_{0,19(3)}$
$y$	0,40382(19)	0,4042(10)	0,4040(11)	$U_{\text{eq}}$	0,0240(7)	0,027(6)	0,034(6)
$z$	0,63861(18)	0,6399(3)	0,6402(3)				
$U_{\text{eq}}$	0,0197(5)	0,032(8)	0,035(8)				

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5	6	7	8		
O2	x	0,7194(6)	0,7181(13)	0,7170(13)	Ow1	x	0,0078(6)	0,0093(15)	0,0080(12)
	y	0,3562(3)	0,3590(16)	0,3591(17)		y	0,1146(3)	0,1146(16)	0,1110(13)
	z	0,75	0,75	0,75		z	0,5818(3)	0,5815(6)	0,5797(5)
	$U_{eq}$	0,0178(8)	0,015(12)	0,021(14)		Occ.	0,968(15)	1,00(3)	1,00(2)
O3	x	0,7099(4)	0,7135(9)	0,7144(11)		$U_{eq}$	0,0361(12)	0,046(10)	0,056(11)
	y	0,3087(2)	0,3104(13)	0,3080(15)	H11	x	-0,083(9)	0,00(7)	0,137(11)
	z	0,5770(2)	0,5783(4)	0,5779(5)		y	0,085(5)	0,12(3)	0,084(10)
	$U_{eq}$	0,0193(6)	0,021(10)	0,028(11)		z	0,585(5)	0,650(7)	0,575(8)
O4	x	0,6781(4)	0,6804(12)	0,6779(12)		Occ.	0,97	1,00	1,00
	y	0,48449(19)	0,4869(13)	0,4840(14)		$U_{iso}$	0,05(2)	0,7(5)	0,075
	z	0,6245(2)	0,6230(5)	0,6226(5)	H12	x	0,076(13)	-0,036(16)	-0,084(13)
	$U_{eq}$	0,0201(6)	0,023(10)	0,021(10)		y	0,069(6)	0,060(9)	0,068(8)
O5	x	0,5188(7)	0,5164(16)	0,5191(17)		z	0,572(7)	0,553(7)	0,609(8)
	y	0,0711(3)	0,0729(16)	0,0719(16)		Occ.	0,97	1,00	1,00
	z	0,75	0,75	0,75		$U_{iso}$	0,11(4)	0,03(5)	0,075
	$U_{eq}$	0,0201(8)	0,028(11)	0,025(12)	Ow2	x	0,1229(13)	0,117(3)	0,116(3)
O6	x	0,4920(5)	0,4924(11)	0,4910(12)		y	0,1894(6)	0,184(3)	0,184(3)
	y	0,13990(18)	0,1404(10)	0,1402(11)		z	0,75	0,75	0,75
	z	0,58788(17)	0,5880(3)	0,5881(3)		Occ.	0,75(2)	0,69(4)	0,75(4)
	$U_{eq}$	0,0187(5)	0,019(7)	0,019(8)		$U_{eq}$	0,045(3)	0,04(2)	0,04(2)
O7	x	0,3084(4)	0,3103(10)	0,3082(10)	H2	x	0,023(11)	0,02(2)	0,008(17)
	y	0,48887(18)	0,4889(14)	0,4907(14)		y	0,175(6)	0,141(17)	0,159(18)
	z	0,61349(19)	0,6122(4)	0,6123(5)		z	0,791(5)	0,783(11)	0,787(8)
	$U_{eq}$	0,0161(6)	0,051(11)	0,018(10)		Occ.	0,75	0,69	0,75
					$U_{iso}$	0,065	0,065	0,065	

Т а б л и ц а 4

Координаты и тепловые параметры базисных атомов  
в структуре эльпидита-II, 1,91 ГПа

Атом	Заселенность	x	y	z	$U_{eq}$
1	2	3	4	5	6
Zr	1	0,25210(10)	0,2509(4)	0,50019(12)	0,0171(9)
Si1	1	0,3903(3)	0,1004(7)	0,3689(3)	0,033(4)
Si10	1	0,3889(3)	0,3878(8)	0,6574(3)	0,037(5)
Si2	1	0,2373(3)	0,0453(8)	0,6410(2)	0,022(4)
Si20	1	0,7444(2)	0,5531(8)	0,6410(3)	0,0172(11)
Si3	1	0,8870(3)	0,6033(8)	0,3698(3)	0,0228(12)
Si30	1	0,8847(3)	0,8778(7)	0,6584(3)	0,020(5)
Na1	Na <sub>0,808(17)</sub>	0,2733(5)	0,2317(13)	0,7548(5)	0,065(9)
Na2	Na <sub>0,88(2)</sub> Ca <sub>0,12(2)</sub>	0,5016(4)	0,2537(7)	0,5127(2)	0,0340(17)
Ca2		0,5016(4)	0,2537(7)	0,5127(2)	0,0340(17)
O1	1	-0,0018(7)	0,1172(12)	0,3521(4)	0,036(8)
O10	1	0,5016(7)	0,0794(13)	0,3695(5)	0,053(9)
O2	1	0,3553(6)	0,3733(17)	0,7637(7)	0,035(3)
O3	1	0,3670(6)	0,1865(17)	0,4375(6)	0,024(3)
O30	1	0,6579(6)	0,6988(17)	0,4021(6)	0,031(3)

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4	5	6
O4	1	0,6463(6)	0,5178(16)	0,3801(6)	0,022(3)
O40	1	0,8360(7)	0,4972(17)	0,6015(6)	0,034(10)
O5	1	0,2378(7)	0,0761(14)	0,7489(8)	0,040(9)
O6	1	0,2294(6)	0,1390(17)	0,5870(7)	0,029(3)
O60	1	0,7233(6)	0,6386(15)	0,5841(6)	0,022(3)
O7	1	0,1529(7)	0,0133(17)	0,3659(6)	0,029(3)
O70	1	0,3317(7)	-0,0119(16)	0,6175(6)	0,021(3)
O8	1	0,8569(6)	0,8584(14)	0,7667(5)	0,021(9)
O9	1	0,1562(6)	0,1944(17)	0,4044(6)	0,044(11)
O90	1	0,8604(7)	0,6731(17)	0,4444(6)	0,031(11)
Ow1	1	0,5003(9)	0,1180(17)	0,5999(7)	0,086(12)
Ow10	1	-0,0043(9)	0,1096(16)	0,5613(6)	0,054(10)
Ow2	0,88(3)	0,4469(11)	0,197(3)	0,7668(10)	0,10(2)

Т а б л и ц а 5

Координаты и тепловые параметры базисных атомов в структуре  
эльпидита-III, 4,97 ГПа

Атом	Заселенность	x	y	z	$U_{eq}, U_{iso}^*$
Zr1	1	0,2500	0,2500	0,5000	0,055(4)
Zr10	1	0,7500	0,2500	0,5000	0,050(4)
Si1	1	0,3823(5)	0,1010(9)	0,3815(4)	0,042(8)
Si10	1	0,6076(5)	0,0872(11)	0,3800(4)	0,042(10)
Si2	1	0,3909(5)	0,3852(11)	0,6679(4)	0,084(11)
Si20	1	0,6185(5)	0,3752(14)	0,6691(4)	0,071(11)
Si3	1	0,2415(5)	0,0514(11)	0,6395(4)	0,049(8)
Si30	1	0,7755(5)	0,0507(12)	0,6400(5)	0,105(11)
Na1	Na <sub>0,80(3)</sub>	0,2673(10)	0,234(2)	0,7563(10)	0,072(18)
Na2	Na <sub>0,89(3)</sub> Ca <sub>0,11(3)</sub>	0,5051(9)	0,2532(14)	0,5253(5)	0,077(11)
O1	1	0,1601(12)	0,203(3)	0,3936(11)	0,049(6)
O10	1	0,8286(12)	0,212(3)	0,3817(10)	0,043(5)
O2	1	0,1267(11)	0,0089(14)	0,3705(11)	0,048(6)
O20	1	0,8474(13)	0,027(3)	0,3735(11)	0,058(6)
O3	1	0,2569(13)	0,079(3)	0,7557(15)	0,048(5)
O4	1	0,2061(9)	0,1523(14)	0,5940(10)	0,024(4)
O40	1	0,7994(11)	0,1451(16)	0,5754(10)	0,040(5)
O5	1	-0,0042(14)	0,140(2)	0,3399(9)	0,057(5)
O6	1	0,3426(11)	0,0145(14)	0,6059(11)	0,040(5)
O60	1	0,6854(11)	-0,0102(16)	0,5942(11)	0,052(6)
O7	1	0,3573(11)	0,378(3)	0,7756(10)	0,041(5)
O70	1	0,6448(10)	0,353(2)	0,7809(8)	0,030(5)
O8	1	0,3672(11)	0,1833(16)	0,4611(10)	0,040(5)
O80	1	0,6286(13)	0,168(3)	0,4592(14)	0,071(7)
O9	1	0,4975(12)	0,060(2)	0,3775(7)	0,031(3)
Ow1	1	0,5222(14)	0,107(3)	0,6328(11)	0,078(7)
Ow10	1	0,0090(17)	0,110(3)	0,5539(11)	0,091(7)
Ow2	0,80	0,4689(16)	0,170(5)	0,7881(16)	0,089(11)

\*Позиции атомов O уточнены в изотропном приближении

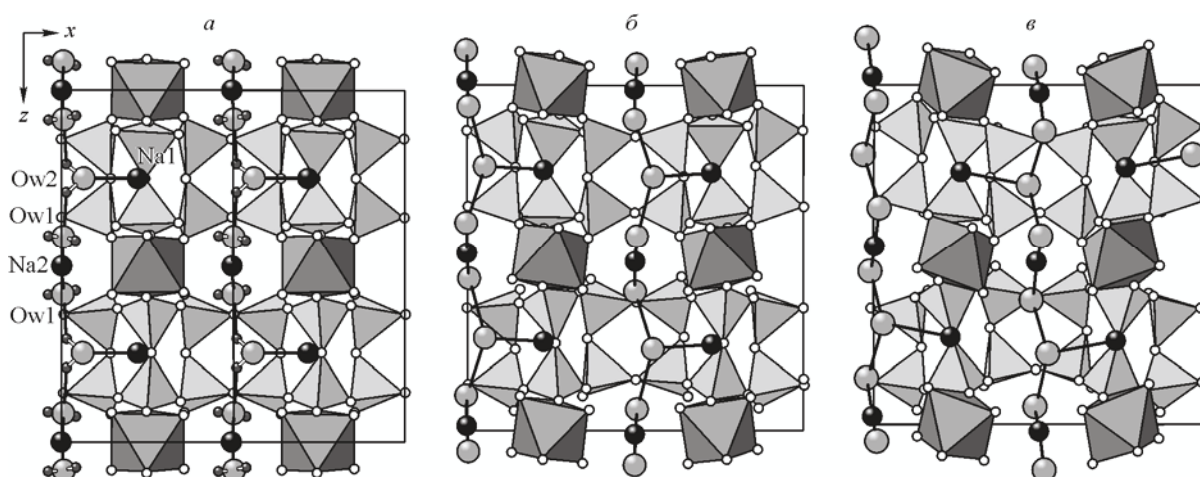


Рис. 1. Кристаллическая структура эльпидита в проекции вдоль оси  $y$  ( $0 < y < 0,5$ ): исходная фаза (эльпидит-I), по оси  $x$  даны две ячейки (а); эльпидит-II при 1,92 ГПа (б); эльпидит-III при 4,95 ГПа (в)

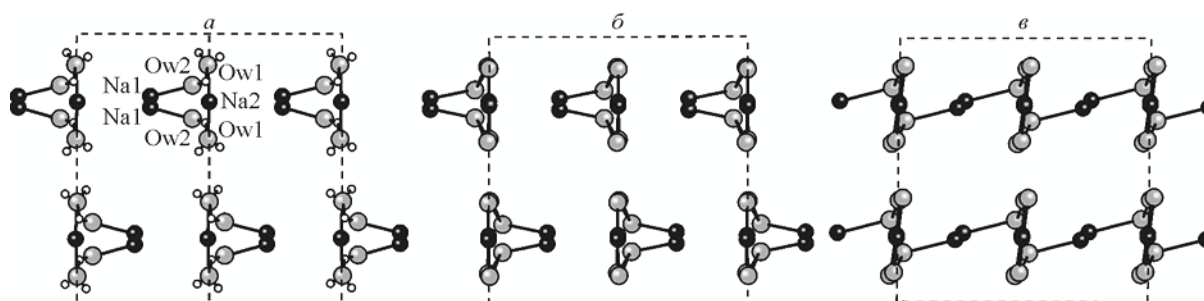


Рис. 2. Na, H<sub>2</sub>O-цепи в проекции вдоль оси  $z$ : эльпидит-I (а); эльпидит-II (б); эльпидит-III (в)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе структуры эльпидита лежит гетерополиэдрический каркас  $[\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}]$  из лент  $\text{Si}_6\text{O}_{15}$  и изолированных октаэдров  $\text{ZrO}_6$  (рис. 1). Внекаркасные катионы расположены в двух независимых позициях: Na1, заполненная катионами  $\text{Na}^+$  на 80 %, и Na2 с заселением  $\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}$ ; молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  распределены по двум позициям, одна из которых также частично вакантна (см. табл. 3). Внекаркасная (Na,Ca),  $\text{H}_2\text{O}$ -подсистема образует зигзагообразные разветвленные цепи, вытянутые вдоль оси  $c$ :  $-(\text{Ow1}-\text{Na2}-\text{Ow1})-\text{Ow2}[\text{Na1}]-(\text{Ow1}-\text{Na2}-\text{Ow1})-\text{Ow2}[\text{Na1}]-(\text{Ow1}-\text{Na2}-\text{Ow1})-$ ; ответвленная позиция Na1 взята в квадратные скобки. В исходной фазе все ответвления находятся на одной стороне цепей (рис. 2, а). Вакантными парами  $\{\text{Na1Ow2}\}$  цепочки разорваны на фрагменты, в среднем четырехзвенные.

Зависимости параметров ЭЯ от давления приведены на рис. 3. При давлении 0–1,2 ГПа изменение метрики ЭЯ близко к линейному; сжатие практически изометричное. Изменение средних межатомных расстояний лежит в пределах  $0,01 \text{ \AA}$ , углы  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$  в каркасе меняются на величины от  $-2,6$  до  $+2,4^\circ$  при среднем их увеличении на  $0,3^\circ$ . При давлении выше 1,2 ГПа эльпидит претерпевает фазовый переход предположительно II рода с удвоением  $a$ -параметра элементарной ячейки. Изменение метрики ячейки приводит к определенному произволу в выборе пространственной группы. Накопленный массив интенсивностей содержит большое количество малоинтенсивных рефлексов, что существенно усложняет определение симметрии. При условии сохранения топологии структуры можно предположить, во-первых, сохранение исходной пространственной группы  $Pbcm$ , во-вторых, преобразование при удвоении  $a$ -параметра  $m$ -плоскости в  $a$ -плоскость скользящего отражения и переход к пространственной группе  $Pbca$ . Учет псевдоузла на половине  $b$ -трансляции позволяет рассмотреть изменение симметрии до  $Cmca$  или  $Cmcm$  ( $Pbca$  и  $Pbcm$  — их подгруппы). Переход к  $C$ -ячейке при

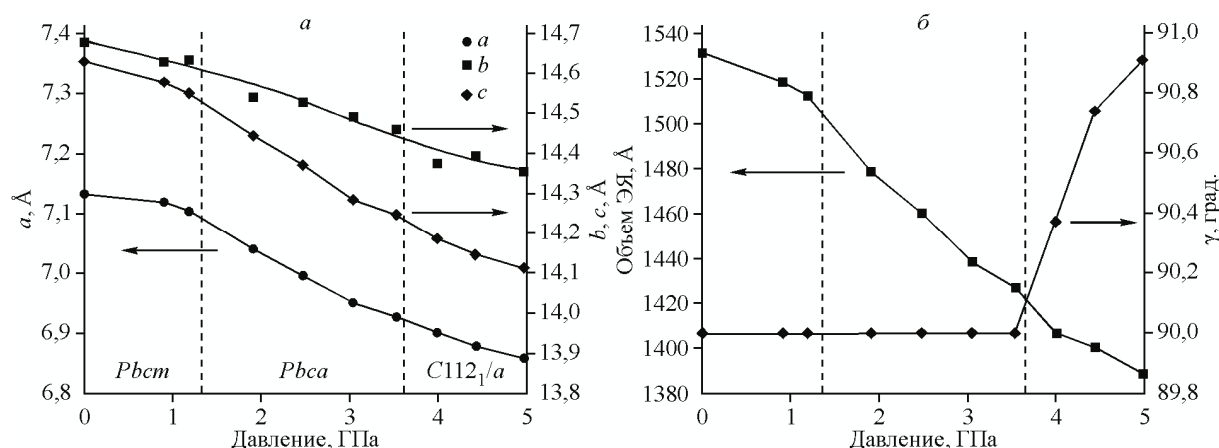


Рис. 3. Зависимости параметров ЭЯ эльпидита от давления. Выше 1,2 ГПа приведены половинные значения  $a$ -параметра

удвоении  $a$ -параметра отмечен для дегидратированной [10] и катионзамещенных форм эльпидита [2]. Предварительное уточнение в предложенных четырех пространственных группах позволило уменьшить их количество до двух:  $Cmca$  и  $Pbca$ . Хотя первый вариант характеризуется лучшими параметрами уточнения, наличие  $m$ -плоскости приводит к расщеплению части внекаркасных позиций и их статистическому заселению, что отсутствует при уточнении в примитивной ячейке. Окончательный выбор сделан в пользу  $Pbca$ , несмотря на несколько худшие формальные параметры уточнения и больший разброс в значениях однотипных межатомных расстояний.

Структура фазы II показана на рис. 1, б. Сжатие вдоль  $a$  и  $c$  выше перехода ускоряется за счет разворотов  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров и соответствующей деформации лент. Обусловленный этим разворот октаэдров  $\text{ZrO}_6$  компенсирует сжатие вдоль оси  $b$ , и его динамика не меняется. Удвоение  $a$ -параметра ячейки обусловлено оппозитным разворотом соседних  $\text{Zr}$ -октаэдров, что попутно приводит к исчезновению поворотной оси 2-го порядка по  $x$ , на которой располагается  $\text{Zr}$ -октаэдр, и изменению симметрии. Средние длины связей в структуре меняются в пределах нескольких сотых ангстрема; основные изменения связаны с угловыми характеристиками. Разворот  $\text{Zr}$ -октаэдров сопровождается деформацией силикатных лент с изменением углов при мостиковых атомах  $\text{O}$  как однонаправленным, так и оппозитным для исходно эквивалентных  $\text{O}$ -позиций. Интересно, что угол  $\text{Si2—O7—Si3}$ , равный  $135^\circ$  в исходной структуре, в эльпидите-II увеличился до  $142^\circ$  при  $\text{O7}$  и до  $147^\circ$  при  $\text{O70}$ . Во внекаркасной подсистеме существенные изменения отсутствуют.

Сходные деформации каркаса можно отметить в структуре дегидратированного эльпидита [10], где удвоение параметра  $a$  также обусловлено оппозитным разворотом  $\text{Zr}$ -октаэдров. В фазе высокого давления эльпидит-II пр. группа  $Pbca$  задается односторонним разветвлением  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ -цепей (см. рис. 2, б). В структуре дегидратированного эльпидита подобные цепи, естественно, отсутствуют, и симметрия повышена до  $Cmca$ ; однако это обуславливает расщепление катионных позиций и статистику в распределении  $\text{Na}^+$  [10].

При давлении выше 3,5 ГПа отмечено отклонение метрики ячейки от ромбической, приводящее к выбору новых координатных направлений моноклинной ЭЯ (см. табл. 1): ось  $c$  сохраняется, тогда как базисные векторы  $a$  и  $b$  соответствуют половинам диагоналей грани  $XY$  псевдоромбической  $C$ -ячейки (рис. 4). Для удобства сравнения метрика эльпидита-III выбрана сходной с таковой для эльпидита-II, пр. группа  $C112_1/a$  (см. табл. 2). Структура представлена на рис. 1, в. В сравнении с эльпидитом-II наблюдаются дальнейшие значительные угловые деформации каркаса. Углы  $\text{Si—O—Si}$  и  $\text{Si—O—Zr}$  относительно фазы II в среднем уменьшены на  $7^\circ$  при максимальном изменении на  $17^\circ$ . Необходимо отметить, что уменьшение углов  $\text{Si—O—Zr}$  в среднем составило около  $10^\circ$ , тогда как в силикатной ленте эта величина вдвое меньше.

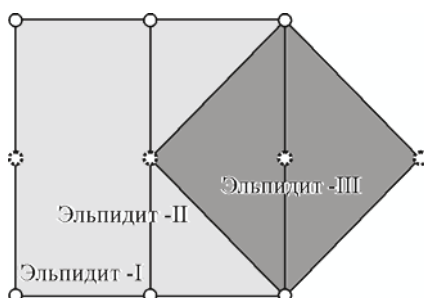


Рис. 4. Схема изменения метрики элементарной ячейки структуры эллипсита под давлением (проекция вдоль оси  $z$ ). Пунктирными кружками обозначены "псевдоузлы" кристаллической решетки исходного эллипсита

Очевидно, это связано с большими разворотами Zr-октаэдров относительно друг друга при относительно меньшей деформации  $\text{Si}_6\text{O}_{15}$ -мотива.

Конфигурация зигзагообразных разветвленных цепей внекаркасной  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ -подсистемы согласуется с системой водородных связей (см. рис. 2). В частности, она зависит от расстояний  $(\text{H}_2\text{O})-\text{O}_{\text{каркаса}}$  и от направленности связей  $\text{Na}_2\text{H}-\text{O}$ . Если в исходной фазе все ответвления находятся на одной стороне  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ -цепей (см. рис. 2, а), то при определенной степени деформации каркаса происходит частичная переориентация водородных связей, сопровождающаяся заметным смещением части молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и перестройкой односторонне разветвленных  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ -цепей в двусторонне разветвленные в эллипсиде-III (см. рис. 2, в).

Дифракционные эксперименты выполнены на оборудовании Научно-образовательного центра "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии" (Новосибирский государственный университет). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-05-00457).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cannillo E., Rossi G., Ungaretti L. // Amer. Mineral. – 1973. – **58**. – P. 106.
2. Григорьева А.А., Зубкова Н.В., Пеков И.В. и др. // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С. 890.
3. Fois E., Gamba A., Tabacchi G. et al. // Amer. Mineral. – 2005. – **90**. – P.28.
4. Gatta G.D. // Eur. J. Mineral. – 2005. – **17**. – P. 411.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
6. Boehler R. // Rev. Sci. Instrum. – 2006. – **77**. – art. No. 115103.
7. Rashchenko S.V., Likhacheva A.Y., Bekker T.B. // High Press. Res. – 2013. – **33**. – P. 720 – 724.
8. Budzianowski A., Katrusiak A. In: High-Pressure Crystallography / Eds. A. Katrusiak and P.F. McMillan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 101 – 112.
9. Angel R.J. // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – **37**. – P. 486.
10. Зубкова Н.В., Ксенофонтов Д.А., Кабалов Ю.К. и др. // Неорганические материалы. – 2011. – **47**. – С. 575 – 581.