

**БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В БРУСИТОВЫХ СЛОЯХ ЛИЗАРДИТА
ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ****А.В. Поротников, С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова**

В последние годы неэмпирические квантово-химические методы расчетов электронного строения и спектроскопических параметров минералов получают все более широкое применение в решении проблем теоретической кристаллохимии минералов. При расчетах минералов, имеющих сложный переменный состав, обычно используют упрощенные структурные модели, не учитывающие локальных эффектов структурной релаксации вокруг примесей замещения или внедрения. Так, ранее нами проведены теоретические исследования электронного строения лизардита [Вотяков и др., 2002б, 2003б, 2003, в печати] на основе имеющихся в литературе данных о состоянии ближнего порядка в бруситовых и кремнекислородных слоях минерала. Однако известно, что нарушения ближнего порядка, связанные с локальными деформациями координационных полиэдров, могут весьма существенно влиять на пространственное и энергетическое распределение электронной плотности в минералах (см., например, данные [Вотяков и др., 2002а] по электронному строению шпинелей с учетом и без учета искажений кислородной подрешетки). В свою очередь, эти искажения определяют характеристики оптических, рентгеноэлектронных и масс-спектров минералов.

Лизардит, относящийся к серпентиновой группе минералов, имеет слоистое строение и состоит из чередующихся пакетов кремнекислородного и бруситового слоев; указанные пакеты связаны между собой водородной связью. Как установлено экспериментально [Mellini, 1982, Mellini, Zanazzi 1987, 1989, Mellini, Viti, 1994], структура ближнего порядка в слоях может варьировать в достаточно широких пределах в зависимости от состава минерала, содержания в нем кристаллизационной воды, схемы вхождения примесных катионов, т.е. условий его образования и эволюции. В частности, отмечено, что для природных лизардитов численные вариации экспериментальных значений расстояний Me-O в октаэдре бруситового слоя составляют 1,99-2,139 Å; эти расстояния варьируют в зависимости от состава минерала; для

синтетических лизардитов установлено, что размерные параметры полиэдров в слоях изменяются при наложении внешнего давления на минерал. Очевидно, что для природных проб, имеющих сложный набор примесных катионов, экспериментально методами рентгенографии определяются лишь некоторые усредненные значения структурных параметров, в то время как локальные величины межатомных расстояний, искажения кислородных полиэдров и особенности водородной связи зависят от сорта (в частности, размеров, электронного строения) катионов в тетра- и октапозициях слоев на уровне ближнего порядка. Локальные значения параметров ближнего порядка, в том числе для примесей замещения, могут быть рассчитаны теоретически путем решения задачи минимизации общей энергии структуры, а в квантово-химических вычислениях – ее некоторого модельного фрагмента или кластера. Подобные теоретические исследования по релаксации структуры ближнего порядка в минералах серпентиновой группы были начаты в восьмидесятые годы работой [Peterson, et al. 1979]; в ней методом молекулярных орбиталей в рамках приближения CNDO/2 с использованием минимального валентного базиса атомных орбиталей и простейших структурных фрагментов были исследованы закономерности взаимного расположения SiO_4 -тетраэдров и MgO_6 -октаэдров в слоистых минералах. В последующем [Benco, 1997; Benco, Smrcok, 1998] были проанализированы особенности формирования водородных связей лизардита; с последними тесно связаны прочностные характеристики минерала, что имеет важное практическое значение. Отметим, что вопросы изменения ближнего порядка в бруситовых слоях лизардита при вхождении примесных ионов, а также вопросы установления равновесного взаимного расположения связанных водородными связями слоев ранее теоретически не анализировались.

Цель настоящей работы – моделирование структуры ближайшего окружения собственных (Mg) и примесных (Fe и Al) октаэдрически координированных катионов в бруситовых слоях

лизардита с учетом наличия межслоевых водородных связей и определение на этой основе наиболее адекватных подходов к расчету подобных структур, расчет параметров мессбауэровских спектров окисного железа в равновесной геометрии атомного ближнего порядка, сопоставление с экспериментальными данными для природных лизардитов различного состава. Поставленная задача характеризуется повышенной сложностью из-за наличия в минерале двух принципиально различных типов связи (ковалентной и водородной) и необходимости их одновременного учета. Опыта подобных расчетов нет.

Модель и методы расчета. Для определения равновесной структуры минерала использовалась программа GAMESS [Schmidt et al., 1993], реализующая процедуру минимизации полной энергии кластеров; расчеты выполнялись на базе многопроцессорной вычислительной системы МВС-1000 Института математики и механики УрО РАН. Вычисления проводились неограниченным методом Хартри-Фока с использованием атомного базиса STO-3G (см. например, [Davidson, Feller, 1986]) без обменно-корреляционных потенциалов. Решетку лизардита моделировали 63-атомным кластером $[\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$, где $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg, Fe, Al}$ (атом № 9 на рис. 1), рас-

положение атомов в котором соответствовало данным [Mellini, 1982]. В центре кластера располагался искаженный октаэдр $^{\text{VI}}\text{Me}_{\text{центр}}(\text{OH})_4\text{O}_2$. Ближайшее окружение центрального катиона сформировано двумя апикальными атомами кислорода кремнекислородных тетраэдров, тремя атомами кислорода внешних (по отношению к двойному слою) OH-групп и одним атомом кислорода внутренней OH-группы. Исходные межатомные расстояния $\text{Me}_{\text{центр}}-\text{O}$ были равны 2.121 Å (для апикальных кислорода), 2.026 (для двух кислорода из трех внешних OH-групп), 2.021 Å (для одного кислорода из внешних OH-групп) и 2.082 Å (для кислорода из внутренней OH-группы). Вторая координационная сфера центрального катиона включала шесть катионов бруситового слоя в кислородном окружении и четыре атома кремния, два из которых принадлежали рассматриваемому двойному слою, а два других – соседнему слою и были связаны с центральным октаэдром водородной связью. Таким образом, в структуре кластера была учтена реальная координация как апикальных кислорода внутри двойных слоев, так и координация внешних OH-групп; для водородов последних учитывалось модифицирующее влияние межслоевого взаимодействия $\text{OH}\cdots\text{O}$. Реальное окружение внутренних OH-групп, попадающих в структуру в кольцо кремнекислородных тетраэдров, в данном кластере не моделировалось.

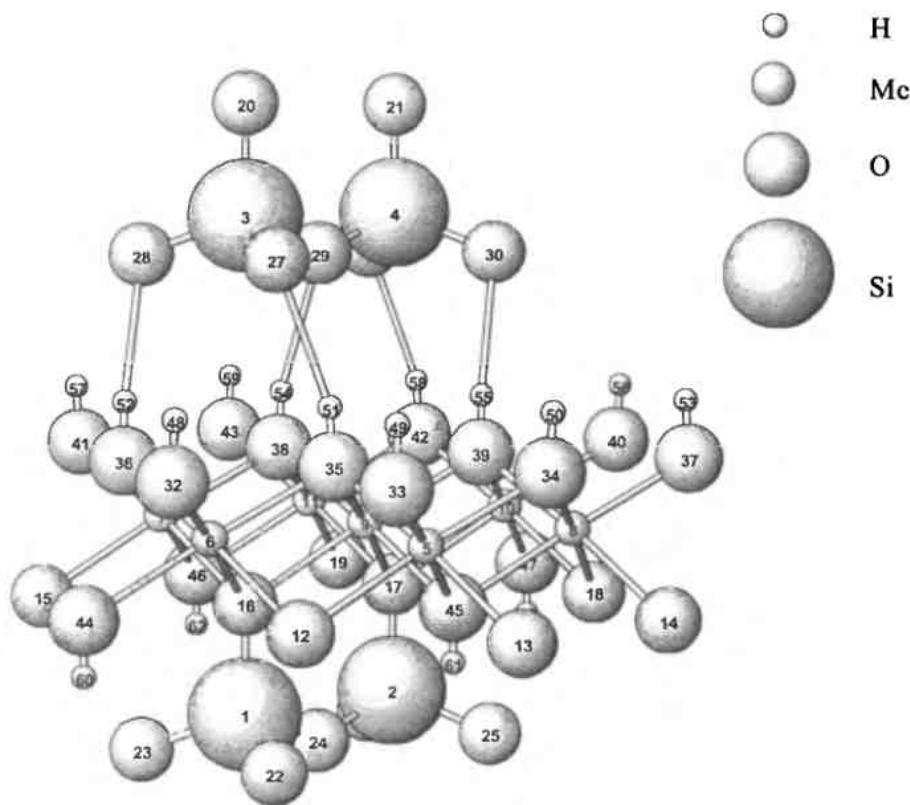


Рис. 1. Расчетный кластер – 63-атомный фрагмент структуры лизардита $[\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$, где $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg, Al}$ или Fe (атом №9). Атомы № 16, 17, 35, 38, 39, 45 – кислороды ближайшего окружения из первой координационной сферы $\text{Me}_{\text{центр}}$.

Структура ближнего порядка октаэдрически координированных собственных и примесных катионов бруситового слоя. Поиск минимума полной энергии кластера осуществлялся при варьировании координат двух атомов кислорода и четырех ОН-групп центрального октаэдра: апикальных атомов кислорода № 16, 17, атомов кислорода № 35, 38, 39 и связанных с ними внешних атомов водорода № 51, 54, 55, атома кислорода № 45 и связанного с ним внутреннего атома водорода № 61 (см. рис.1). Позиции всех остальных атомов кластера полагались фиксированными. Данный подход, использованный нами ранее при изучении ближнего порядка в шпинели [Вотяков и др., 2002а], позволяет в отдельности, считая расположение катионов неизменным, исследовать закономерности релаксации кислородной подрешетки слоев; этот подход следует считать первым приближением к модели структурной релаксации слоистой структуры лизардита.

В результате расчетов получено, что минимум полной энергии кластеров $[\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$ достигается при существенном сдвиге ионов первой координационной сферы центрального катиона относительно исходной структуры. На рис. 2 показаны зависимости полной энергии кластеров от координат атомов кислорода, иллюстрирующие процедуру оптимизации ближнего порядка; в табл.1 приведены параметры ближнего порядка лизардита, отвечающие равновесным конфигурациям.

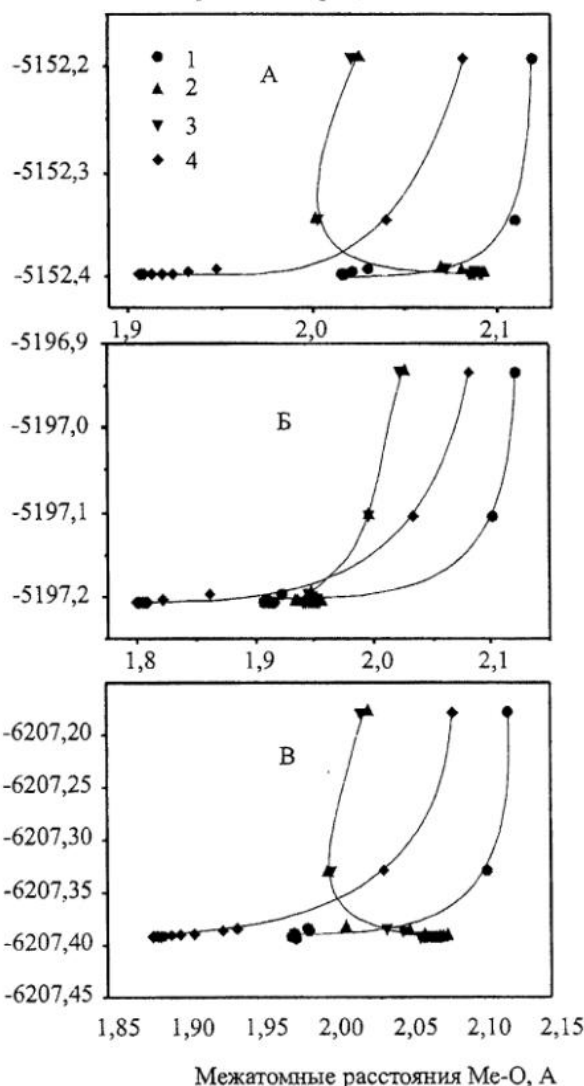
Для кластера, соответствующего беспримесному лизардиту ($\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}$), оптимизация структуры приводит к увеличению межатомных расстояний катионов Mg с внешними ато-

мами кислорода двойного слоя и уменьшению расстояний с внутренними кислородами слоя (см. табл.1): рассчитанные расстояния до атомов кислорода внешних ОН-групп превышают экспериментальный диапазон на 2,6 %; для внутренних атомов кислорода рассчитанные величины оказываются ниже экспериментальных величин на 3 % для апикального атома и на 7,8 % для атома кислорода внутренней ОН-группы. Заметим, что последнюю величину не следует рассматривать как достаточно строгую, поскольку в использованной кластерной модели внутренние ОН-группы не имеют реального атомного окружения и, следовательно, не могут давать реального местоположения в структуре. Наиболее протяженными по длине становятся межатомные расстояния атомов Mg с внешними кислородами двойного слоя, тогда как, согласно экспериментальным данным, наибольшую длину имеют связи с внешними ато-

Рис.2. Полная энергия кластеров (ат. ед.) кластеров $[\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$ ($\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}$ (а), Al (б) и Fe (в)) в процессе оптимизации структуры ближнего порядка $\text{Me}_{\text{центр}}$ как функция расстояний $\text{Me}_{\text{центр}}-\text{O}_i$ в центральном октаэдре.

Кривая 1 для апикальных атомов кислорода (№ 16, 17); 2 для атомов кислорода внешней ОН-группы (№ 35, 39); 3 для атомов кислорода внешней ОН-группы (№ 38); 4 для атомов кислорода внутренней ОН-группы (№ 45). Нумерация всех атомов согласно рис.1.

Полная энергия кластеров, ат.ед.



Расчетные и экспериментальные межатомные расстояния $\text{Me}_{\text{центр}}\text{-O}$
в центральном октаэдре кластера $[\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$ ($\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}$)

Типы атомов кислорода ближайшего окружения ^{*)}	Расстояния $\text{Me}_{\text{центр}}\text{-O}$, ?			
	Расчетные значения для различных $\text{Me}_{\text{центр}}$			Экспериментальные значения для природных лизардитов ^{**)}
	Mg	Al	Fe^{3+}	
$\text{OH}_{\text{внеш}} (38)$	2,087	1,948	2,065	1,99-2,035, 2,021-2,035 ^{***)}
$\text{OH}_{\text{внеш}} (35, 39)$	2,087	1,934	2,071	2,01-2,033, 2,021-2,033 ^{***)}
$\text{OH}_{\text{внутр}} (45)$	1,908	1,806	1,886	2,069-2,24, 2,069-2,091 ^{***)}
$\text{O}_{\text{апик}} (\text{№}16, 17)$	2,018	1,915	1,976	2,08-2,139, 2,121-2,139 ^{***)}

Примечание. ^{*)} – нумерация атомов кислорода согласно рис.1; ^{**)} – по данным [Mellini, 1982; Mellini, Zanazzi 1987, 1989; Mellini, Viti, 1994]; ^{***)} – при нормальном давлении.

мами кислорода (2,02-2,03А для внешних атомов О против >2,10А для внутренних атомов [Mellini, Viti, 1994]). Искажения центрального октаэдра в результате оптимизации несколько уменьшились относительно стартовых: углы $\text{O-Mg}_{\text{центр}}\text{-O}$ между противоположными вершинами октаэдра составляют в оптимизированном фрагменте 177,98–178,30° по сравнению с 175,57–177,05° в исходной структуре. Представляется, что, несмотря на некоторые расхождения расчетных и экспериментальных расстояний Mg-O , получено хорошее согласие средних значений внешних размеров октаэдров MgO_6 : длина общих ребер смежных октаэдров после оптимизации составляет 2,623 – 2,865 А (среднее значение 2,744 А); экспериментальные значения, взятые в качестве стартовых, равны 2,725–2,767 (среднее 2,746 А). Ранние расчеты [Peterson et al., 1979] дали для указанного параметра значения 2,79 А (при моделировании тремя октаэдрами отдельного фрагмента бруситового слоя) и 2,88 А (при моделировании структуры лизардита тремя октаэдрами, связанными с шестичленным кольцом тетраэдрического слоя). Авторы отмечали хорошее согласие рассчитанной в простейшей структурной модели величины 2,79 А с экспериментальным значением для брусита 2,78 А, связывая этот факт с тем, что такой параметр ближнего порядка, как общее ребро, практически полностью опреде-

ляется взаимодействиями между ближайшими катионами Mg и кислородами внутри слоя. Можно предполагать, что, поскольку в лизардите длины общих ребер октаэдров связаны (за счет межслоевой водородной связи) с величиной дитригональных искажений кремнекислородных колец, то фиксирование в наших расчетах известных из эксперимента положений атомов кремния позволило верно воспроизвести внешние размеры октаэдров MgO_6 . Напротив, фиксирование положений атомов Mg привело к погрешностям в определении внутриоктаэдрических расстояний. Таким образом, дальнейшее совершенствование расчетных моделей должно включать, наряду с релаксацией кислородной подрешетки, возможность варьирования положений катионов бруситового слоя.

Межатомные расстояния O-H во всех OH- группах, по данным расчета, оказываются несколько выше исходных стартовых значений [Mellini, 1982]: они равны 0,981А для внешнего атома кислорода №38 и 0,990А для внешних атомов кислорода №35, 39 по сравнению с исходным 0,837А; для внутренней OH- группы это значение равно 0,977А по сравнению с исходным 0,794А. При этом длина водородной связи бруситового слоя $\text{OH}\dots\text{O}$ с соседним кремнекислородным слоем сокращается (до 2,066 А для атома кислорода №38 по сравнению с исходным значением 2,220А), а межслоевое рас-

стояние $O...O$ не изменяется (3,032 Å). Угол $O-H...O$ увеличивается до 167,7 градусов по сравнению с исходным значением 163,23 градусов (приведено значение для водородной связи кислородного атома №38 с мостиковым базальным атомом кремнекислородного слоя). Обращает на себя внимание тот факт, что изменения водородной связи, полученные в результате минимизации энергии структуры, аналогичны экспериментально зафиксированным изменениям в межслоевом пространстве лизардита, происходящим при наложении внешнего давления на монокристалл. Так, согласно данным [Mellini, Zanazzi, 1989], при давлении 1,25 ГПа расстояния $O-H$ и $OH...O$ составляют, соответственно, 0,90 Å и 2,09 Å, а угол $O-H...O$ равен 170 градусов; при этом должно происходить упрочнение водородной связи по сравнению с исходной структурой [Benco, Smrcok, 1998]. Можно предполагать, что в действительности в минерале реализуются близкие к расчетным конфигурации водородной связи, представляющие собой промежуточный случай между приведенными в [Mellini, 1982] (нормальное давление) и [Mellini, Zanazzi, 1989] (повышенное давление), поскольку точное экспериментальное определение положения атомов водорода представляет большую экспериментальную трудность.

За счет уменьшения расстояний $Mg_{\text{центр}}-O$ с внутренними кислородами слоя длины связей атомов кремния с апикальными атомами кислорода $Si-O_{\text{ап}}$ увеличиваются до 1,724 Å по сравнению с исходным 1,616 Å и становятся больше по величине, чем длины связей атомов кремния с базальными атомами кислорода $Si-O_{\text{баз}}$ (1,646 Å). Этот результат не согласуется с данными [Mellini, 1982, Mellini, Zanazzi 1987, 1989, Mellini, Viti, 1994], согласно которым связь $Si-O_{\text{ап}}$ в лизардите всегда короче связей $Si-O_{\text{баз}}$, обратное соотношение характерно лишь для обогащенного Al лизардита (1,68 и 1,65 Å для апикального и базального атомов кислорода, соответственно [Jahanbagloo, Zoltai, 1968]). Указанное противоречие, очевидно, является следствием использованного расчетного приближения, в котором позиции катионов были фиксированы. Рассчитанная в рамках данного приближения толщина кремнекислородного слоя составила 2,306 Å.

Таким образом, рассчитанные значения параметров ближнего порядка беспримесного лизардита имеют ряд отличий от принятых ис-

ходно экспериментальных значений для природного образца: наиболее протяженными по длине становятся межатомные расстояния атомов Mg с внешними кислородами двойного слоя; уменьшается степень искажения магний-кислородного октаэдра; изменяются пространственные характеристики межслоевых водородных связей $OH...O$; изменяется соотношение длин связей в тетраэдрах кремнекислородного слоя. Можно предполагать, что расхождения экспериментальных и расчетных значений связаны с тем, что в первом случае экспериментально регистрируются усредненные значения межатомных расстояний в образцах минерала, обладающего существенной неупорядоченностью и разбросом параметром ближнего порядка (что в особенности характерно для слоистых минералов, для которых сложно получать монокристаллы хорошего качества [Mellini, Viti, 1994]), тогда как во втором случае рассчитываются некоторые «идеальные» параметры ближнего порядка, соответствующие минимуму энергии рассматриваемой структуры. С другой стороны, необходимо принимать во внимание и расчетные погрешности, связанные с использованным приближением фиксирования позиций периферийных атомов кластера; этот прием может искажать результат расчета минимальной энергии структуры. Дальнейшее совершенствование расчетных моделей беспримесного лизардита должно включать, наряду с релаксацией кислородной подрешетки, возможность варьирования положений катионов бруситового и, возможно, кремнекислородного слоев минерала.

Замещения катионов $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ приводят к заметному уменьшению длин всех связей в центральном октаэдре как относительно исходных расстояний, так и относительно рассчитанных величин для кластера беспримесного лизардита (см. табл.1). Наиболее заметно относительно кластера с $Me=Mg_{\text{центр}}$ уменьшается расчетная длина связи катиона с атомами кислорода внешних OH -групп (на 6,6 – 7,3%), уменьшение длины связи $Me-O_{\text{ап}}$ составляет 5,1 %. В целом, уменьшение размерных параметров центрального октаэдра AlO_6 по сравнению с MgO_6 вполне согласуется с меньшим значением ионного радиуса катиона Al^{3+} (0,535 Å) по сравнению с Mg^{2+} (0,72 Å) [Shannon, 1976] в октаэдрической координации. Вследствие уменьшения размеров центрального октаэдра при замещениях $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, длины связей $Si-O_{\text{ап}}$ дополнительно увеличиваются (до 1,754 по

сравнению с 1,724 в кластере с $\text{Me}=\text{Mg}_{\text{центр}}$), в результате чего толщина кремнекислородного слоя возрастает до 2,336 Å. Факт увеличения толщины кремнекислородного слоя за счет роста длины связи $\text{Si}-\text{O}_{\text{ап}}$ с ростом концентрации Al отмечался в экспериментальных работах [Mellini, Zanazzi, 1987; Mellini, Viti, 1994]; в соответствии с нашими данными, этот результат может быть связан именно с замещениями в бруситовом слое минерала, а не только вхождением Al в тетрапозиции кремнекислородного слоя, как это интерпретировалось в [Mellini, Viti, 1994]. Искажения центрального октаэдра в результате оптимизации дополнительно уменьшаются: углы $\text{O}-\text{Al}_{\text{центр}}-\text{O}$ между противоположными вершинами октаэдра составляют в оптимизированном фрагменте $177,07 - 177,53^\circ$ по сравнению с $175,57 - 177,05^\circ$ в исходной структуре и $177,98 - 178,30^\circ$ в кластере с Mg.

Параметры водородной связи в кластере $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al}^{3+}$ мало отличаются от рассчитанных для беспримесного лизардита. Для внешнего атома кислорода № 38 межатомное расстояние O-H равно 0,982 Å; длина водородной связи бруситового слоя $\text{OH}\dots\text{O}$ с соседним кремнекислородным слоем 2,048 Å незначительно уменьшается по сравнению с 2,066 Å в кластере с $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}^{2+}$; угол $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ возрастает до $169,3^\circ$ по сравнению с $167,68^\circ$ в кластере с $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}^{2+}$, межслоевое расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ незначительно уменьшается (3,018 Å по сравнению с исходным 3,032 Å). Согласно данным [Benso, Smrcok, 1998] такие изменения взаимного расположения атомов водорода и кислорода должны приводить к дополнительному упрочнению водородной связи. Таким образом, наши результаты предсказывают усиление межслоевых взаимодействий в лизардите при замещении $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$.

Замещения катионов $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в бруситовом слое приводят к установлению промежуточных между случаями $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}^{2+}$ и $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al}^{3+}$ размерных параметров центрального октаэдра (см. табл.), что согласуется с промежуточным значением ионного радиуса ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации 0,645 Å [Shannon, 1976]. Из эксперимента известно, что параметры октаэдров при вариациях состава изменяются слабо [Mellini, Zanazzi, 1987]; экспериментально зафиксировано лишь небольшое увеличение длин связей катионов с кислородами внешних OH-групп при практически неизменных длинах связей с внутренними кислоро-

дами при росте содержания железа в образцах [Mellini, Viti, 1994]. В расчете же нами установлено, что, в отличие от случая $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al}^{3+}$, при замене $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в наибольшей степени изменяется (уменьшается) длина связи центрального катиона с апикальным атомом (на 2,1%), тогда как для атомов кислорода внешних OH-групп уменьшения длины связи составляют 0,8-1,1%. В связи с этим можно предполагать, что наблюдаемые в эксперименте изменения размеров октаэдров обусловлены не замещениями $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, а связаны с вхождением ионов закисного железа в структуру лизардита $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. Это предположение подтверждается данными мессбауровской спектроскопии, согласно которым в бруситовые слои входит преимущественно закисное железо [Mellini et al., 2002; Вотяков и др., 2002б]. При этом не исключается влияние и других схем замещения, например, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$. Заметим, что этот вопрос требует дополнительного исследования в модели подвижных катионов бруситового и, возможно, кремнекислородного слоев, как это отмечалось выше. Толщина кремнекислородного слоя для рассматриваемого кластера составляет 2,311 Å. Искажения октаэдра практически совпадают с таковыми для случая $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al}^{3+}$, углы $\text{O}-\text{Fe}_{\text{центр}}-\text{O}$ между противоположными вершинами октаэдра равны $177,07 - 177,52^\circ$.

Параметры водородных связей при замещениях $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ изменяются более сложным образом, чем в предыдущем случае: для внешнего атома кислорода №38 межатомное расстояние O-H несколько ниже, чем в кластере $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}^{2+}$ и равно 0,978 Å; длина водородной связи бруситового слоя $\text{OH}\dots\text{O}$ с соседним кремнекислородным слоем имеет промежуточное значение 2,057 Å между случаями $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Mg}^{2+}$ и $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al}^{3+}$; угол $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ уменьшается до $162,05^\circ$; межслоевое расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ уменьшается до 3,003 Å. Сложный характер изменений конфигурации атомов O и H не позволяют сделать каких-либо заключений о характеристиках межслоевых взаимодействий при замещениях $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ и требуют специальных расчетов локальных параметров химической связи в замещенных областях лизардита.

Таким образом, при замещениях $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ имеет место изменение параметров ближнего порядка в бруситовых слоях лизардита и характеристик межслоевых водородных связей $\text{OH}\dots\text{O}$. Длины связей кати-

он-кислород в октаэдрах уменьшаются в ряду $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$. Для случая $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ наиболее значительно изменяются длины связей катионов с внешними кислородами двойного слоя, тогда как для случая $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ наиболее чувствительными оказываются длины связей $Me-O_{ap}$. Полученные данные позволяют заключить, что экспериментально зафиксированные увеличения толщины кремнекислородных слоев с ростом концентрации Al обусловлены замещениями в бруситовом слое минерала, а не только вхождением Al в тетрапозиции кремнекислородного слоя. Наблюдаемые в эксперименте изменения размеров октаэдров, по данным расчетов, связаны не с замещениями $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, а с некоторыми другими сдвигами вхождения ионов железа в структуру лизардита. Степени искажения центрального кислородного октаэдра при замещениях $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ и $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ несколько уменьшаются. Анализ пространственного расположения водородных связей $OH...O$ показывает, что при замещениях $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ сила межслоевого взаимодействия должна увеличиваться; вопрос изменения характеристик связи при замещениях $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ требует дополнительного изучения. Отметим, что дальнейшее совершенствование расчетных моделей примесного лизардита, очевидно, должно включать, наряду с релаксацией кислородной подрешетки и возможностью варьирования положений катионов, не учтенный в данных расчетах фактор зарядовой компенсации примесей.

Градиент электрического поля на ядре примесных атомов Fe^{3+} в бруситовых слоях лизардита. В рамках используемых в программе GAMESS стандартных приближений [Neumann, Moskowitz, 1968] нами были рассчитаны градиенты электрического поля на центральном атоме железа. Для кластера с нерелаксированными координатами атомов кислорода [Mellini, 1982] получена величина параметра квадрупольного расщепления $QS=0,43$ мм/с, для релаксированного кластера – $0,41$ мм/с. Анализ экспериментальных литературных и оригинальных данных, приведенный в работах [Вотяков и др., 2002б, 2003б, 2003, в печати], показывает, что расчетные значения несколько ниже наблюдаемых в эксперименте ($QS=0,54-0,85$ мм/с).

Выводы. Проведены расчеты параметров структуры ближайшего окружения собственных (Mg) и примесных (Fe и Al) октаэдрически координированных катионов в бруситовых слоях лизардита. Установлено, что в результате про-

цедуры минимизации общей энергии кластеров изменяются как локальные значения параметров ближнего порядка в бруситовых слоях, так и пространственные характеристики межслоевых водородных связей $OH...O$. На основе сравнения расчетных и экспериментальных данных о строении лизардита определены пути дальнейшего совершенствования моделей для расчета слоистых структур. Расчет параметров мессбауэровских спектров окисного железа в лизардите с учетом вкладов собственных электронов железа и ионов кислорода ближайшего окружения как в модели исходной, так и релаксированной структур, показал качественное согласие с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, коды проектов 01-05-65214, 03-05-64328, 04-05-64346, 04-05-96016-р2004урал_а, а также по программе ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

Список литературы

- Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Чаурухин И.С. и др. Степень ионности связи металл-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 2. С. 236-240.
- Вотяков С.Л., Чаурухин И.С., Щапова Ю.В. и др. Кристаллохимия минералов серпентиновой группы как индикатор процесса ранней серпентинизации ультрамафитов. I. Особенности состава, структуры и электронного строения минералов по спектроскопическим данным и квантово-химическим расчетам // Геохимия. 2003, в печати.
- Вотяков С.Л., Чаурухин И.С., Щапова Ю.В. и др. Особенности кристаллической структуры и химического связывания ионов в лизардитах как отражение условий их образования и преобразования // Ежегодник-2002. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2003. С. 170-180.
- Вотяков С.Л., Чаурухин И.С., Щапова Ю.В. и др. О кристаллохимии антигортитов // Ежегодник-2001 Института геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург. 2002. С.172-189.
- Benco L. Electron densities in hydrogen bonds: lizardite-1T // Eur.J.Mineral. 1997. № 9. P. 811-819.
- Benco L., Smrcok L. Hartree-Fock study of pressure-induced strengthening of hydrogen bonding in lizardite-1T // Eur.J.Mineral. 1998. № 10. P. 483-490.
- Davidson E.R., Feller D. Basis set selection for molecular calculations // Chem.Rev. 1986. V. 86. P. 681-696.

Jahanbagloo C., Zoltai T. The crystal structure of a hexagonal Al-serpentine // Amer.Miner. 1968.V. 53. P.14-24.

Mellini M. The crystal structure of lizardite – 1T: hydrogen bonds and polytipism // Amer.Miner. 1982. V. 67. P. 587-598.

Mellini M., Zanazzi P.F. Crystal structure of lizardite –1T and lizardite –2H1 from Coli, Italy // Amer. Miner. 1987.V. 72. P.943-948.

Mellini M., Zanazzi P.F. Effects of pressure on the structure of lizardite –1T // Europ.J.Minor. 1989. 1. P. 13-19.

Mellini M., Viti C. Crystal structure of lizardite – 1T from Elba, Italy // Amer.Miner. 1994.V. 79. P. 1194-1198.

Mellini M., Fuchs Y., Viti C. et al. Insights into the antigorite structure from Mossbauer and FTIR spectroscopies // Eur.J.Mineral. 2002. V. 14. P. 97-104.

Neumann D., Moskowitz J.W One electron properties of Near-Hartree–Fock wavefunctions // J. Chem. Phys. 49, 2056-2070(1968).

Peterson R.C., Hill R.J., Gibbs G.V. A molecular orbital study of distortions in the layer structures brucite, gibbsite and serpentine // Can.Minor. 1979. V. 17. P. 703-711.

Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J.Comput.Chem. 1993. V. 14. P. 1347-1363.

Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and sistematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A32. P. 751-767.