

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКТОЛИТА

© 2023 г. Л. П. Огородова^{a, *}, Ю. Д. Гриценко^{a, b, **}, М. Ф. Вигасина^a,
Д. А. Ксенофонтов^a, Л. В. Мельчакова^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

*e-mail: logor48@mail.ru

**e-mail: ygritsenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Исследование пектолита $\text{H}_{1.00}\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{2.00}(\text{Mn}^{2+})_{0.02}\text{Si}_{3.00}\text{O}_9$ из нефелин-полевошпатовых жил Ковдорского массива (Кольский полуостров, Россия) проведено методами порошковой рентгенографии, ИК и КР спектроскопии, электронно-микроскопического и термического анализов. Методом расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования пектолита $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ из элементов $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) = -4651.0 ± 4.3 кДж/моль. Оценена энтальпия образования марганцевого конечного члена изоморфной серии пектолит – серандит $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) = -4052.6 ± 4.4 кДж/моль. Рассчитаны значения абсолютных энтропий и энергий Гиббса пектолита и серандита.

Ключевые слова: пектолит, серандит, порошковая рентгенография, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0016752523010053, **EDN:** IALNIT

ВВЕДЕНИЕ

Пектолит $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ — распространенный цепочечный силикат, встречающийся в качестве основного минерала в нефелиновых сиенитах, в гидротермальных полостях базальтов и диабазов, а также в серпентинитах в ассоциации с цеолитами, датолитом, пренитом, кальцитом и серпентином, и образующий изоморфную серию с серандитом $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки пектолита были определены, а затем уточнены в работах (Buerger, 1956; Prewitt, 1967) для природных образцов. Кристаллическая структура пектолита и серандита (структурный тип волластонита) состоит из цепочек кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_3]_\infty$, параллельных оси *b* и соединенных между собой двойными столбцами (структурные позиции *M1* и *M2*) реберно сочлененных октаэдров CaO_6 или MnO_6 соответственно, которые также расположены вдоль оси *b*. Атомы Na в восьмивершинной полиэдрической координации соединяют колонки октаэдров. В работе (Rozhdestvenskaya, Vasilieva, 2014) при изучении упорядоченности катионов кальция и марганца по структурным позициям *M1* и *M2* в природных образцах серии пектолит – серандит методом монокристаллической рентгено-

ской дифракции было установлено, что при изоморфном замещении $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}$ в процессе преобразования пектолита в серандит катионы Mn^{2+} первоначально заселяют преимущественно структурную позицию *M2*, при этом происходит уменьшение параметров элементарной ячейки. В работе (Origlieri et al., 2021) было также установлено, что катионы кальция и марганца в промежуточном члене серии маршалсуссманита $\text{NaCaMnSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ (IMA2013-067) упорядоченно распределены по позициям *M1* (Ca) и *M2* (Mn). Минералы кристаллизуются в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$ ($Z = 2$). Вопрос о локализации протона в структуре пектолита и серандита подробно рассмотрен в обзорной статье Н.В. Чуканова и И.В. Пекова (Чуканов, Пеков, 2012), в которой на основании анализа результатов ИК-спектроскопических исследований этих минералов (Hammer et al., 1998; Чуканов, Пеков, 2012) и экспериментов по дифракции нейтронов (Jacobsen et al., 2000) было обосновано отсутствие в них силанольных групп Si–OH и прочных водородных связей и установлено, что водород в структурах пектолита и серандита находится в форме изолированного катиона H^+ , локализованного между близкими

атомами кислорода (позиции O(3) и O(4)) в силикатной цепи структуры минерала.

ИК и КР спектроскопические исследования пектолита, членов группы пектолит – серандит и их синтетических аналогов выполнены в работах (Frost et al., 2015; Mitchell et al., 2015; Zhang et al., 2019; Origlieri et al., 2021). Результаты термического изучения пектолита представлены в (Correcher et al., 2006).

Такие характеристики пектолита, как высокая пористость и теплоизоляционные свойства, находят применение в строительной индустрии для производства цемента, гипсокартона, армированных органических полимерных материалов; в качестве адсорбента тяжелых металлов (Frost et al., 2015). Синтезированная в гидротермальных условиях при 220°C наноразмерная пектолитовая проволока и полученный на ее основе композитный материал используются в качестве анодных материалов в литий-ионных батареях (Zhang et al., 2019).

Представляемая работа посвящена определению отсутствующих к настоящему времени фундаментальных термодинамических констант пектолита – энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образца

Был исследован пектолит из Ковдорского щелочно-ультраосновного карбонатитового массива (Кольский полуостров, Россия). Пектолит широко распространен в фенитах экзоконтактной зоны массива; также крупные кристаллы пектолита обнаружены в скарноподобных породах в ассоциации с андрадитом, везувианом и кальцитом (Иванюк, Яковенчук, 1997). Наиболее представительные образцы пектолита описаны в эгирин-нефелин-полевошпатовых жилах, секущих породы флогопитового комплекса, совместно с канкринитом и вишневитом. В настоящей работе изучен образец пектолита из нефелин-полевошпатовых жил верхних горизонтов Флогопитового карьера. Образец представлен пластинчатыми прозрачными бесцветными кристаллами размерами до 5 см по удлинению, с совершенной спайностью и невысокой твердостью, имеющими стеклянный блеск в направлении поперек удлинения кристаллов и перламутровый блеск на плоскостях спайности.

Рентгенографическое исследование проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлён в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детек-

тора с углом захвата 5° по углу 2Θ с шириной канала 0.02° . Коррекция положения линий проведена по внутреннему стандарту – кварцу. Определение фазового состава проводилось с помощью программного комплекса WinXPow (WinXPow Software-STOE & CIE GmbH 2002.1) и программы Match! (Match! Software-Crystal Impact GbR 2016) и связанной с ними порошковой базы данных PDF-2 (ICDD-2013). Полученный рентгенодифракционный спектр (рис. 1) соответствует спектру пектолита поли типа 1A согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-074-1109).

Термическое поведение минерала было изучено на дериватографе “Q-1500D” (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1000°C , скорость нагрева составляла 20 град./мин, масса образца – 104.6 мг. Термогравиметрическая кривая (ТГ) показала потерю массы в интервале $700\text{--}785^\circ\text{C}$ равную 2.7%, на кривой ДТА был зафиксирован эндотермический эффект, соответствующий процессу дегидратации пектолита.

Химический состав определен на сканирующем электронном микроскопе “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Japan) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока $10.05 \pm 0.05 \text{ нА}$. Обработка данных производилась в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22). Был получен следующий состав минерала (мас. %): Na_2O 8.69; CaO 32.70; MnO 0.31; SiO_2 52.70; H_2O 2.7 (содержание воды определено термогравиметрическим методом). Рассчитанная на 18 зарядов химическая формула $\text{H}_{1.00}\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{2.00}(\text{Mn}^{2+})_{0.02}\text{Si}_{3.00}\text{O}_9$ близка к теоретической $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Все расчеты полученных в работе термодинамических констант выполнены для теоретической формулы.

КР-спектроскопическое изучение проведено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла около 7 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение равнялось 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна составлял 20 мкм при увеличении $40\times$. Спектр был получен в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 секунды при усреднении по 300 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния 520 см^{-1} .

Полученные спектры комбинационного рассеяния изученного пектолита (рис. 2а, 2б) согласуются с представленными в электронной базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals) спектрами образцов пектолита из щелочных массивов Канады (Jeffrey Quarry, Asbestos, Quebec) и США

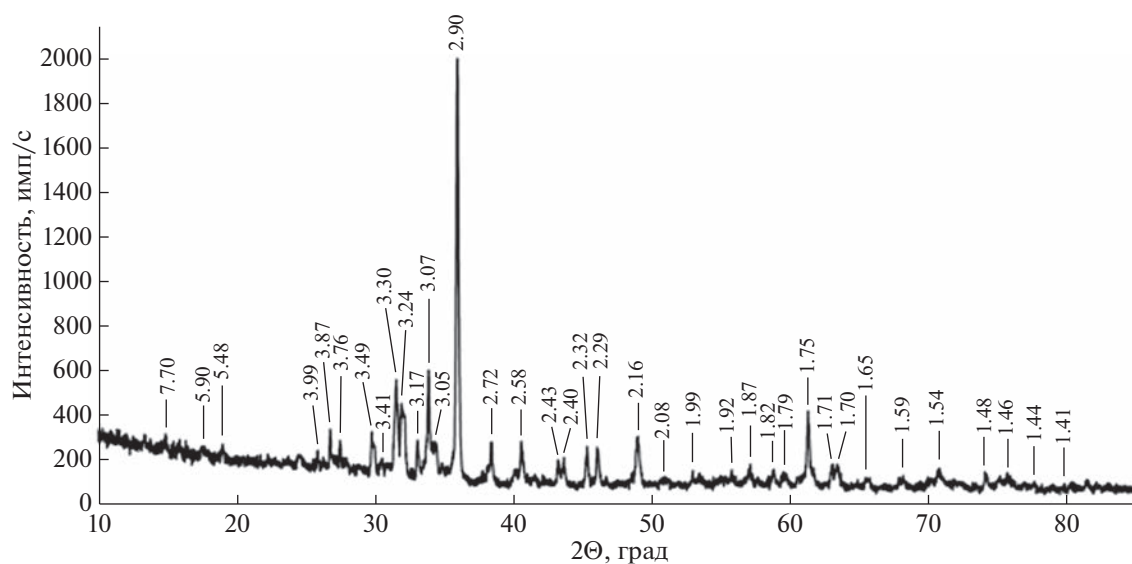


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма пектолита (Ковдор), межплоскостные расстояния указаны в Å.

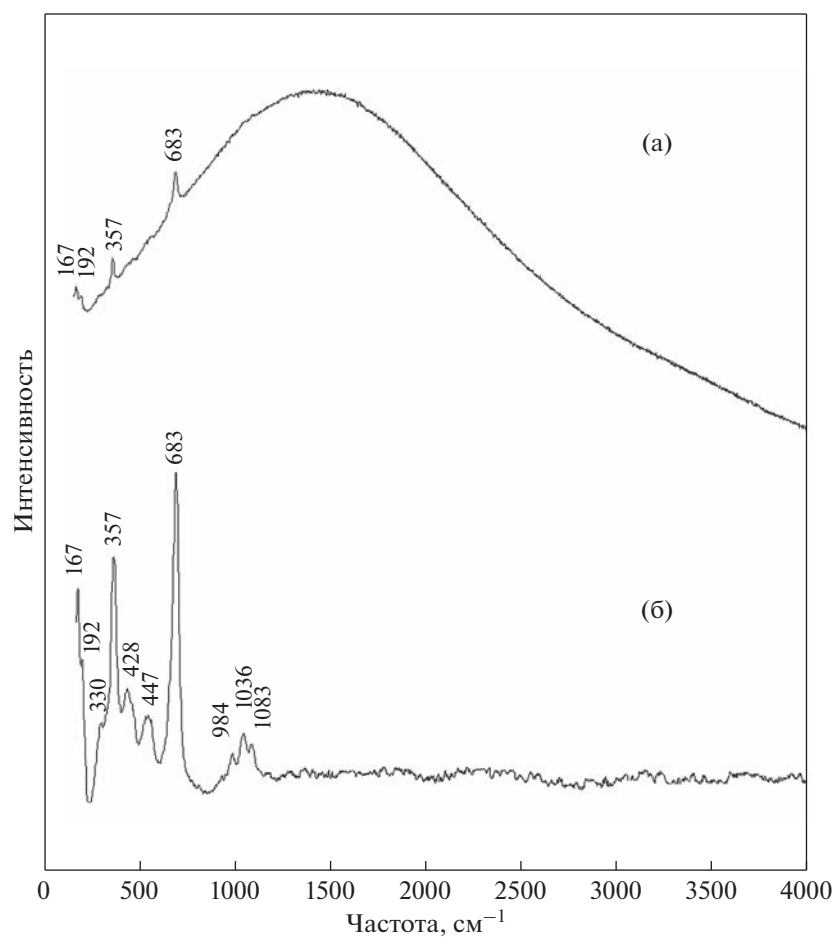


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния пектолита (Ковдор), (а) — с люминесценцией, (б) — после корректировки люминесцентного фона.

(West Patterson, New Jersey) — образцы № R050396 и № R060101 соответственно.

При регистрации спектров КР нами был зарегистрирован обусловленный присутствием катионов марганца высокий уровень люминесценции изучаемого образца (рис. 2а). На фоне люминесценции была зафиксирована линия рассеяния с частотой 683 см^{-1} , соответствующая колебаниям фрагментов Si—O—Si, связывающих тетраэдры через общие “мостиковые” кислородные атомы; линия рассеяния при 357 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 , а линии при 192 и 167 см^{-1} относятся к трансляционным колебаниям катионов. После коррекции уровня люминесценции в спектре (рис. 2б) проявились менее интенсивные линии валентных колебаний кремнекислородных тетраэдров с частотами 1083 , 1036 , 984 см^{-1} , а также дополнительные менее интенсивные линии деформационных колебаний с частотами около 447 , 428 , и 330 см^{-1} .

ИК-спектроскопическое исследование выполнено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . Исследование проводилось с использованием двух способов подготовки образца. В первом случае образец готовился в виде суспензии порошка минерала ($3\text{--}5\text{ мг}$) в вазелиновом масле, которая затем наносилась на пластинку из бромида калия; в качестве образца сравнения использовалась та же пластинка из КВг до нанесения на нее минеральной суспензии; накопление сигнала осуществлялось в течение 20 сканов при спектральном разрешении 4 см^{-1} . Во втором случае образец готовился в виде спрессованной таблетки из порошка минерала ($\sim 4\text{ мг}$) с бромидом калия (250 мг); в качестве образца сравнения использовалась таблетка только из КВг; накопление сигнала осуществлялось в течение 100 сканов при спектральном разрешении 4 см^{-1} .

Полученные спектры ИК-поглощения изученного пектолита (рис. 3а, 3б) согласуются со спектрами образцов пектолита из выше упомянутых щелочных массивов Канады и США, а также со спектром образца из Ковдорского щелочного массива, представленным в (Чуканов, Пеков, 2012). Спектр изучаемого образца, приготовленного в вазелиновом масле (рис. 3, врезка), демонстрирует полное отсутствие полос поглощения в спектральных областях, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп (выше 3200 см^{-1}) и деформационным колебаниям молекул воды (около 1630 см^{-1}). “Плечо” около 1398 см^{-1} (рис. 3а) на полосе поглощения вазелинового масла, а также полоса при 1395 см^{-1} (рис. 3б) в соответствии с представлениями о локализации протона в струк-

туре пектолита (Чуканов, Пеков, 2012) могут быть отнесены к колебаниям катиона H^+ между позициями О(3) и О(4) в перпендикулярном оси z направлении (Hammer et al., 1998). Полосы поглощения в диапазоне от 880 до 1070 см^{-1} относятся к валентным колебаниям кремнекислородных тетраэдров. Широкое “плечо” с максимумом поглощения примерно около $818\text{--}820\text{ см}^{-1}$ приписывается колебаниям катиона H^+ вдоль оси z кристалла (Hammer et al., 1998; Чуканов, Пеков, 2012). К деформационным колебаниям фрагментов Si—O—Si в цепочках тетраэдров SiO_4 относятся полосы поглощения в диапазоне от 600 до 700 см^{-1} . В спектральной области ниже 500 см^{-1} зарегистрированы полосы поглощения, относящиеся к внутренним деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 (Накамото, 1991; Origlieri et al., 2021).

Термохимическое изучение

Термохимическое изучение пектолита выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана—Кальве (Setaram, Франция) методом расплавной калориметрии растворения. В экспериментах по растворению образцы массой $4\text{--}13 (\pm 2 \times 10^{-3})\text{ мг}$ сбрасывались от комнатной температуры в расплав-растворитель состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, находящийся в калориметре при $T = 973\text{ К}$; при этом измеренная величина теплового эффекта включала приращение энтальпии, связанное с теплопоглощением пектолита [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})$], и энтальпию его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$. При проведении $6\text{--}8$ опытов по растворению вещества в $30\text{--}35\text{ г}$ расплава соотношение растворенное вещество — растворитель может быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору с близкой к нулю энтальпией смешения. Микрокалориметр калибровался по приращению энтальпии [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})$] эталонного вещества — платины (Robie and Hemingway, 1995). Полученное значение [$H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$] для изученного пектолита, среднее из семи определений, составило $1047.09 \pm 6.44\text{ Дж/г} = 348.06 \pm 2.14\text{ кДж/моль}$ ($M = 332.41\text{ г/моль}$); погрешность определена с вероятностью 95% .

Порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectr R532”, дериватограф “Q-1500D” и микрокалориметр Тиана—Кальве “Setaram” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

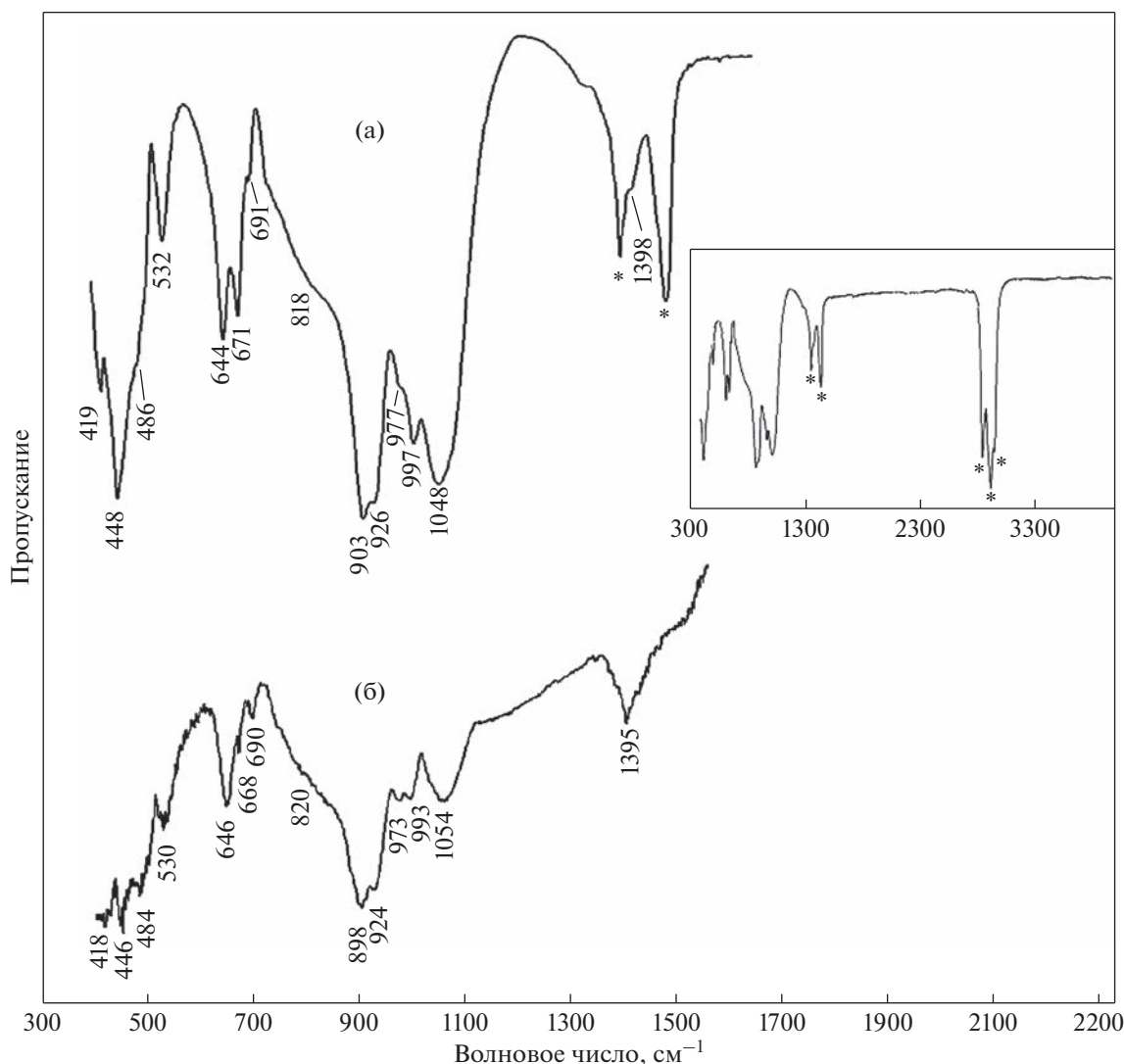
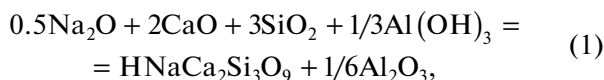


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения пектолита (Ковдор), врезка — общий вид спектра в суспензии в вазелиновом масле, (а) — в суспензии в вазелиновом масле в спектральном интервале от 300 до 1600 см⁻¹, (б) — в таблетке с КВг в диапазоне 300–1600 см⁻¹. * — полосы поглощения вазелинового масла.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Термодинамические свойства пектолита

На основании термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, и полученных calorimetric данных была рассчитана энтальпия образования пектолита $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ с использованием реакции (1) и уравнений (2) и (3).



$$\Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ K}) = 0.5\Delta_f H^0 \text{Na}_2\text{O} + 2\Delta_f H^0 \text{CaO} + 3\Delta_f H^0 \text{SiO}_2 + 1/3\Delta_f H^0 \text{Al}(\text{OH})_3 - \Delta_f H^0 \text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - 1/6\Delta_f H^0 \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9 = & \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^0(298.15 \text{ K}) + 0.5\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Na}_2\text{O} + \\ & + 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{CaO} + \\ & + 3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{SiO}_2 + \\ & + 1/3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - \\ & - 1/6\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ — термохимические данные для пектолита, оксидов натрия, кальция, кремния, алюминия и гидроксида алюминия (табл. 1); $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ — значения энтальпий образования из элементов оксидов и гидроксида алюминия (табл. 1). Полученное значение энтальпии обра-

Таблица 1. Термодинамические данные, использованные в расчетах энтальпии образования пектолита и серандита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_fH^0(298.15\text{ K})^a$
Na ₂ O(к.)	-111.8 ± 0.8^b	414.8 ± 0.3
MnO(к.)	43.1 ± 0.8^b	385.2 ± 0.5
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^g	635.1 ± 0.9
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^d	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21^g	910.7 ± 1.0
Al(OH) ₃ (гиббсит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2

Примечания. ^a Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^b По данным (Kiseleva et al., 2001).

^в По данным (Fritsch, Navrotsky, 1996).

^{г, д} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15)]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению (Киселева и др., 1979) и ^д (Ogorodova et al., 2003).

^е По данным (Огородова и др., 2011).

Таблица 2. Термодинамические свойства пектолита и серандита, полученные в настоящей работе

Минерал	$-\Delta_fH^0(298.15\text{ K})$, кДж/моль	$S^0(298.15\text{ K})^a$, Дж/(моль К)	$-\Delta_fS^0(298.15\text{ K})^b$, Дж/(моль К)	$-\Delta_fG^0(298.15\text{ K})^b$, кДж/моль
Пектолит	4651.0 ± 4.3^g	266.1 ± 1.6	916.1 ± 1.6	4377.9 ± 4.4
Серандит	4052.6 ± 4.4^d	306.5 ± 2.0	853.9 ± 2.0	3798.0 ± 4.5

Примечания. ^a Оценено по реакциям с участием близких пектолиту и серандиту по составу и структуре волластонита CaSiO₃, родонита MnSiO₃ и розенханита Ca₃Si₃O₈(OH)₂.

^б Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15\text{ K})$ для элементов, входящих в состав пектолита и серандита (Robie, Hemingway, 1995).

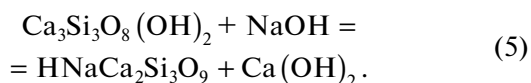
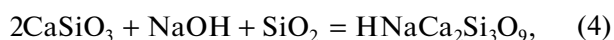
^в Рассчитано по формуле $\Delta_fG^0 = \Delta_fH^0 - T\Delta_fS^0$.

^г Получено методом расплавной калориметрии растворения.

^д Рассчитано с использованием калориметрических данных по растворению пектолита.

образования пектолита из элементов $\Delta_fH^0(298.15\text{ K})$ приведено в табл. 2.

Необходимое для расчета энергии Гиббса образования пектолита значение его абсолютной энтропии было оценено по реакциям (4) и (5) с участием близких пектолиту по составу и структуре волластонита CaSiO₃ и розенханита Ca₃Si₃O₈(OH)₂. Данные по $S^0(298.15\text{ K})$ для компонентов этих реакций были заимствованы из (Robie, Hemingway, 1995).



Значение абсолютной энтропии $S^0(298.15\text{ K})$ пектолита (табл. 2), рассчитанное как среднее из величин 269.3 ± 0.8 и 262.8 ± 3.0 Дж/(моль К), полученных по уравнениям (4) и (5) соответственно, было использовано для вычисления $\Delta_fS^0(298.15\text{ K})$ и $\Delta_fG^0(298.15\text{ K})$ пектолита (табл. 2).

Термодинамические свойства серандита

Термодинамические константы марганцевого конечного члена изоморфной серии пектолит – серандит были рассчитаны по схеме, использованной для пектолита. С использованием пересчитанных на состав серандита HNaMn₂Si₃O₉ экспериментальных данных $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})]$ для пектолита по реакции и уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3) была получена величина $\Delta_fH^0(298.15\text{ K})$ серандита (табл. 2). По реакциям, аналогичным (5) и (6) с участием родонита MnSiO₃ (вместо волластонита) и розенханита Ca₃Si₃O₈(OH)₂, были рассчитаны для серандита величины $S^0(298.15\text{ K})$, равные 306.9 ± 2.2 и 306.0 ± 3.3 Дж/(моль К). Среднее из этих значений было использовано для вычисления $\Delta_fS^0(298.15\text{ K})$ и $\Delta_fG^0(298.15\text{ K})$ серандита (табл. 2).

Полученные впервые значения энтальпии и энергии Гиббса образования пектолита и серандита из элементов могут быть рекомендованы для включения их в базу данных фундаментальных

термодинамических констант минералов, необходимых при проведении термодинамического моделирования процессов минералообразования в природных условиях и получения их синтетических аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. *Минералы Ковдора*. Кольский НЦ РАН. 1997. 118 с.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO-MgO-SiO_2 . *Геохимия*. (12), 1811-1825.
- Накамото К. (1991) *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 504 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофилита. *ЖФХ*. (9), 1609-1611.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В. (2012) Инфракрасная спектроскопия кислых солей. I. Минералы класса силикатов. *Записки Российского Минералогического Общества*. CXLI(3), 129-143.
- Buerger M.J. (1956) The determination of the crystal structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$. *Z. Kristallogr.* **108**, 248-262.
- Correcher V., Garcia-Guinea J., Castillejo M., Oujja M., Rebollar E., Lopes-Arce P. (2006) Laser-induced fluorescence and thermoluminescence response of a Na-Ca rich silicate. *Radiat. Measur.* **41**, 971-975.
- Fritsch S., Navrotsky A. (1996) Thermodynamic properties of manganese oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(7), 1761-1768.
- Frost R.L., López A., Theiss F.L., Romano A.W., Scholz R. (2015) A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral pectolite — $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **134**, 58-62.
- Hammer V.M.F., Libowitzky E., Rossman G. (1998) Single-crystal IR spectroscopy of very strong hydrogen bonds in pectolite, $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$, and serandite $\text{NaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$. *Am. Mineral.* **83**, 569-576.
- Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J., Sheldon R.I. (2000) Two proton position in the very strong hydrogen bond of serandite, $\text{NaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$. *Am. Mineral.* **85**, 745-752.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites — heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448-455.
- Mitchell R.H., Welch M.D., Kampf A.R., Chakhmouradian A.K., Spratt J. (2015) Barrydawsonite-(Y), $\text{Na}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{CaSi}_3\text{O}_9\text{H}$: a new pyroxenoid of the pectolite — serandite group. *Miner. Mag.* **79**(3), 671-686.
- Oгородова Л.П., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251-256.
- Origlieri M.J., Downs R.T., Yang H., Hoffman D.R., Ducea M.N., Post J.E. (2021) Marshallussmanite, $\text{NaCaMnSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$, a new pectolite-group mineral providing insight into hydrogen bonding in pyroxenoids. *Miner. Mag.* **85**(3), 444-453.
- Prewitt C.T. (1967) Refinement of the structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$. *Z. Kristallogr.* **125**(8), 298-316.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *US Geol. Surv. Bull.* 2131.
- Rozhdestvenskaya I.V., Vasilieva V.A. (2014) Cation ordering and structural deformations in pectolite $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ — serandite $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. *J. Struct. Chem.* **55**(7), 1268-1276.
- Zang S., Ci L., Mu W., Lu M. (2019) $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})/\text{PEDOT}$: PSS composite nanowires as anode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Phys. Lett.* **715**, 40-44.