

Триклинный афвиллит и другие островные гидросиликаты кальция

Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

Гидросиликаты Ca (CSH) широко распространены в природе и находят применение в цементной промышленности. В их катионном составе есть только кальций и кремний, а химическое разнообразие обусловлено отношением Ca/Si, составом анионов и степенью гидратированности. Структурное многообразие этого семейства связано с вариациями фрагментов из Ca-полиэдров и Si-радикалов, а также топологией и симметрией их расположения в структуре. Ранее я писала в «Природе» о строении минерала фукалита и родственных ему гидросиликатов кальция с протяженными кремнекислородными радикалами. В данной работе рассказывается о рентгеноструктурном исследовании другого представителя CSH-семейства — минерала афвиллита, в котором содержатся изолированные SiO_4 -тетраэдры, и о гидросиликатах кальция с островными Si, O-радикалами и их комбинациями.

Ключевые слова: афвиллит, гидросиликаты кальция, CSH-семейство, цементные минералы, кристаллическая структура, Ca-полиэдры, Si-тетраэдры.

И зучая структуру минерала фукалита, названного по месту находки на вулкане Фука в Японии, я познакомилась с удивительным семейством цементных минералов — гидросиликатами кальция (CSH)*. И вот спустя несколько лет знакомство с этой интересной группой неожиданно продолжилось. Ко мне обратились коллеги-минералоги с просьбой уточнить структуру необычного афвиллита. Я неохотно согласилась: рентгеноструктурный анализ — метод трудоемкий и требует больших затрат времени, а результат мог оказаться тривиальным и не перспективным в плане новизны. Афвиллит $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — хорошо известный и изученный низкотемпературный кальциевый гидросиликат. Он образуется при контактом метаморфизме известняка в ассоциации с апофиллитом, натролитом, таумазитом, мервинитом, кальцитом, эттрингитом, геленитом, брушитом



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии и фотоники имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий более 85 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы». e-mail: rast.crys@gmail.com; rascrystal.ru

и с некоторыми цементными гидросиликатами кальция — спурритом, портландитом, гиллебрандитом и фошагитом. Открыт он в 1923 г. в Кимберли (ЮАР), описан как новый минерал с формулой $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1] и назван в честь А.Ф.Вильямса — главного менеджера Объединения рудников в Кимберли. Афвиллит широко распространен в природе, его находили не только в алмазных копях этого месторождения, но и на мысе Провинс также в Южной Африке, в Скаут Хилл в Ирландии, на вулканах Айфель в Баварии и Фука в Японии и во многих других местах. В России он встречается в Северном Прибайкалье. Афвиллит неод-

* Расцветаева Р.К. Фукалит и его цементные друзья. Природа. 2021; 9: 13–23.

нократно изучался и структурно. С помощью рентгеноструктурного анализа образца из Скаут Хилл в нем были обнаружены группы OH^- и молекулы H_2O . В результате формула приобрела иной вид — $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2]. Дальнейшее исследование минерала в рамках моноклинной ячейки: $a = 16.278(1)$, $b = 5.6321(4)$, $c = 13.236(1)$ Å, $\beta = 134.898(3)^\circ$, пространственная группа Cc , привело к локализации на разностных синтезах электронной плотности всех шести атомов водорода и построению системы водородных связей [3].

И хотя микрозондовый анализ показал, что состав нашего образца соответствует формуле афвиллита, коллеги настаивали, что с этим минералом что-то не так, и он требует доизучения. В частности, показатели преломления отличались от справочных более, чем на ошибку измерения, а ведь оптические характеристики для обычного афвиллита почти всегда совпадают со справочными данными. Кроме того, особенности ИК-спектра образца не находят объяснение в рамках системы водородных связей, ранее установленных [3], и не подтверждают присутствие в его структуре свободных молекул воды, которые фигурируют в формуле.

Образец для нашего исследования взяли из керна на глубине 645 м скважины №143, пробуренной в центральной части Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива (Северное Прибайкалье). Там часто находят и обычный афвиллит [4]. Его прозрачные с сильным стеклянным блеском бесцветные пинакоидальные кристаллики размером менее 0.3 мм нарастают на стенки маленьких трещинных полостей площадью около 1 см², образуя ориентированные радиальные скопления.

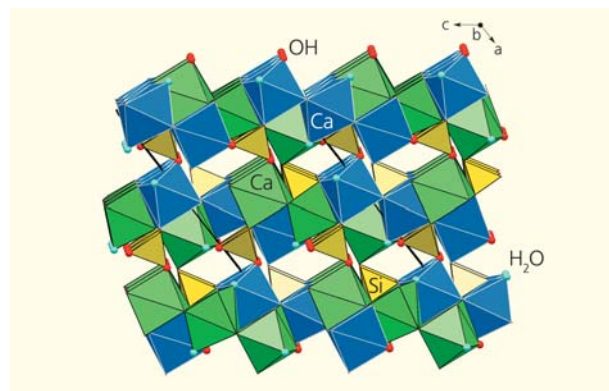
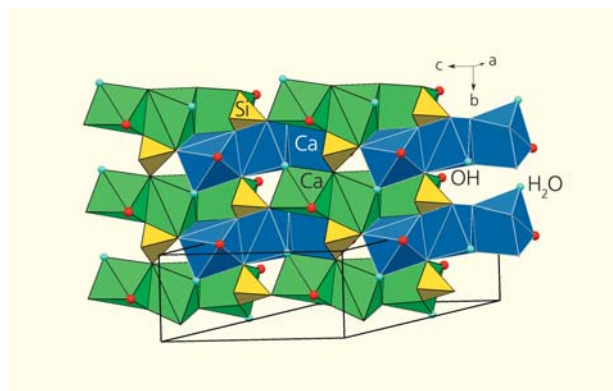
Триклинный афвиллит

Набор дифракционных данных для структурного анализа, полученный на современном дифрактометре Xcalibur-S с CCD-детектором, неожиданно для нас соответствовал не моноклинной, а триклинно искаженной ячейке с меньшим углом моноклинности и меньшим c -параметром: $a = 16.330(2)$, $b = 5.6389(6)$, $c = 11.685(1)$ Å, $\alpha = 90.08(1)^\circ$, $\beta = 126.446(2)^\circ$, $\gamma = 89.95(1)^\circ$. Обе ячейки (моноклинная и псевдомоноклинная) оказались связанными матрицей перехода $[-100/010/101]$. При вводе массива экспериментальных данных нас ожидал другой сюрприз: отбраковывались значимые по величине 438 рефлекса $>3\sigma$, не отвечающие либо S -трансляции, либо плоскости скольжения c . Наше уточнение модели в пространственной группе Cc без участия запрещающих рефлексов отвечало

низкому значению $R = 3.5\%$. Но мы решили понизить симметрию и использовать весь набор отражений. Поскольку в эксперименте содержатся *oko*-рефлексы с $k = 2n + 1$, исключаяющие ось 2_1 , а модель структуры афвиллита не согласуется ни с поворотной осью 2 , ни с плоскостью отражения m , ни с центром инверсии, то единственно возможной оставалась пространственная группа $P1$. Понижение симметрии до $P1$ позволило включить в эксперимент все рефлексы и найти модель структуры прямыми методами с помощью процедуры коррекции фаз, реализованной в AREN-системе [5]. Из серии разностных синтезов также нашлись все 24 атома водорода, и структура уточнилась до более низкого значения $R = 2.8\%$ [6].

Модель структуры триклинного афвиллита, несмотря на различия в симметрии, идентична установленной ранее для обычного моноклинного [3]. Атомы кальция формируют семивершинники в виде тригональных призм с одной центрированной гранью. В свободных вершинах Ca-полиэдров находятся молекулы воды. Полиэдры Ca с расстояниями Ca—O = 2.320–2.889 Å, соединяясь друг с другом ребрами, образуют тройные ленты, которые со сдвигом вдоль оси x объединяются друг с другом в ступенчатый слой. К нему с двух сторон по вершинам и ребрам примыкают изолированные SiO_4 -тетраэдры. Половина их соединяется с Ca-полиэдром своего слоя по ребру, а остальные четыре тетраэдра — по двум ребрам. Таким образом, одни тетраэдры имеют две вершины, которые могут быть протонированы, в то время как другие участвуют своими O-вершинами в водородных связях только как акцепторы, что отражено в кристаллохимической формуле минерала $[\text{Ca}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{SiO}_4]_4[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_4$.

В современной литературе прочно закрепилось представление о H_3O_2^+ (катионе Цунделя) как о комплексе, стабильном в кислотных средах в присутствии молекул воды (в том числе в газообразном и твердом состояниях). Полосы катиона Цунделя в ИКС очень близки к полосам оксония H_3O^+ . Все они наблюдаются в ИК-спектре афвиллита, что указывает на присутствие в его структуре подобных гидратных комплексов протона. Однако ни оксония, ни тем более катиона Цунделя в плотной структуре афвиллита нет и быть не может. Соседние слои, параллельные (110), соединяются друг с другом свободными вершинами Si-тетраэдров в смешанный каркас, а расположенные в узких каналах атомы водорода из OH-групп и молекул воды связывают слои дополнительно. Мы установили, что попарное сближение молекул воды из соседних слоев с обращенными навстречу друг другу протонами в присутствии кислотных групп Si—OH



Ступенчатый Ca-слой в структуре афвиллита (слева) и объединение слоев в каркасную постройку (справа).

приводит к образованию комплекса типа катиона Цунделя, что создает на ИК-спектре эффект присутствия оксония. Таким образом, разнообразие типов OH-групп и молекул воды порождает сложную систему водородных связей, которые и становятся причиной понижения симметрии прибайкальского афвиллита. Это находит свое отражение

в оптических параметрах минерала и объясняет особенности его ИК-спектра.

Так неожиданно интересным оказалось новое исследование афвиллита с псевдомоноклинной ячейкой и триклинной симметрией. А структурно изученные минералы CSH-семейства, содержащие островные Si-радикалы, собраны в таблице.

Таблица

Состав и строение гидросиликатов кальция (CSH) с островными Si-радикалами

| Минерал | Кристаллохимическая формула | Параметры ячейки (Å, °) | | | Пространственная группа | Литература |
|---------------------|---|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| | | a/α | b/β | c/γ | | |
| афвиллит | $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 16.278(1) | 5.6321(4) 134.898(3) | 12.236(1) | <i>Cc</i> | [3] |
| афвиллит триклинный | $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 16.330(2) 90.08(1) | 5.6389(6) 126.45(2) | 11.685(1) 89.95(1) | <i>P1</i> | [6] |
| киллалаит | $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 6.807 | 15.459 97.76 | 6.811 | <i>P2_1/m</i> | [8] |
| суолунит | $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 19.776 | 5.9900 | 11.119 | <i>Fd2d</i> | [9] |
| джаффеит | $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ | 10.035 | 10.035 | 7.499 | <i>P3</i> | [10] |
| куспидин | $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ | 10.906(5) | 10.521(6) 109.30(3) | 7.518(3) | <i>P2_1/a</i> | [11] |
| розенханит | $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2]$ | 6.955(2) 108.64(2) | 9.484(2) 94.84(2) | 6.812(2) 95.89(2) | <i>P1</i> | [12] |
| трабзонит | $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})]\text{OH}$ | 20.5805 | 10.3240 | 9.1053 | <i>Ama2</i> | [13] |
| рустумит | $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ | 7.62(5) | 18.55(5) 104.33 | 15.51(5) | <i>C2/c</i> | [14] |
| деллаит | $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ | 6.8155 90.652 | 6.9363 97.659 | 12.8904 98.195 | <i>P-1</i> | [15] |
| килхоанит | $\text{Ca}_6[\text{SiO}_4][\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ | 11.4525 | 5.08670 | 21.9963 | <i>I2cm</i> | [16] |
| павловскиит | $\text{Ca}_8[\text{SiO}_4]_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ | 5.08510 | 11.4165 | 28.6408 | <i>Pbcn</i> | [17] |
| спуррит | $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2[\text{CO}_3]$ | 10.484(1) | 6.712(1) 101.27(1) | 14.156(2) | <i>P2_1/a</i> | [18] |
| тиллеит | $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{CO}_3]_2$ | 15.108(3) | 10.241(1) 105.17(1) | 10.241(1) | <i>P2_1/a</i> | [18] |
| скаутит | $\text{Ca}_7[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{CO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 10.118(3) | 15.187(4) 100.40(1) | 6.626(1) | <i>I2/m</i> | [18] |

Примечание: в формулах квадратными скобками выделен состав анионных групп.

Какие они, эти островные CSH?

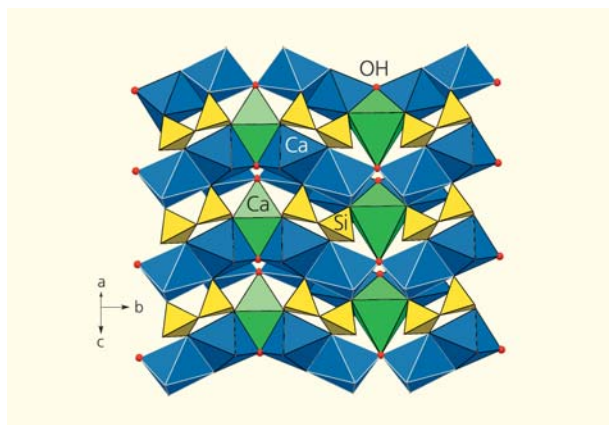
В противоположность ранее изученному нами фукалиту, в котором кремнекислородный радикал имеет форму батиситовой цепочки, в структуре афвиллита (другого члена CSH-семейства) содержатся изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$. Химическое разнообразие представителей CSH-семейства ограничивается значениями Ca/Si (в пределах 0.5–3.0), составом анионов (в некоторых минералах содержатся крупные анионы F, Cl и анионные группы CO_3) и степенью гидратированности. При этом данные минералы оказались чрезвычайно разнообразными по параметрам ячейки, строению, степени разупорядоченности или аморфности и другим характеристикам. Это связано с вариациями фрагментов из Ca-полиэдров и Si-радикалов, а также с топологией и симметрией их расположения в структуре.

За последние 90 лет структурно исследовано большинство представителей семейства CSH. В нем насчитывается более 40 видов минералов [7]. Общую основу их структур образуют ленты или слоистенки из Ca-полиэдров (октаэдры, 7-, 8- и 9-вершинники), гофрированные в различной степени, а Si-радикалы варьируют по степени конденсации тетраэдров — от островных до бесконечно протяженных. Примерно половина членов семейства содержит цепочечные, ленточные и слоистые радикалы, описанные ранее. В остальных минералах Si-радикалы представлены одиночными, двойными и строенными тетраэдрами. Иногда они состоят из шести тетраэдров, а также из комбинаций перечисленных типов.

Диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$

В Ирландии в ассоциации с афвиллитом встречен минерал киллалаит, в структуре которого вместо изолированных кремнекислородных тетраэдров присутствуют двойные тетраэдры $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Кроме киллалаита диортогруппы обнаружены еще у трех представителей этого семейства.

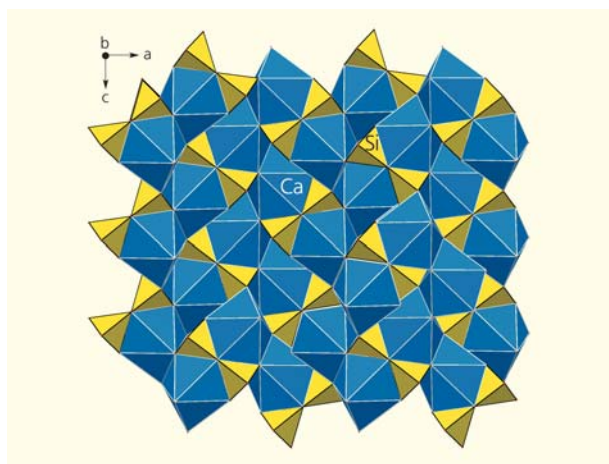
Киллалаит назван по месту находки в термально метаморфизованных породах близ залива Киллала (Ирландия). Он был обнаружен в ассоциации с кальцитом, магнетитом, перовскитом, шпинелью и с некоторыми цементными минералами — афвиллитом, спурритом и волластонитом. Его также находили в Турции, в провинции Трабзон. Первоначально киллалаит на основании оптических и порошковых данных описали как минерал состава $\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{15}\text{H}_2$. И только монокристалльный структурный анализ позволил установить в нем присутствие диортогрупп [8]. В его структу-



Структура киллалаита.

ре Ca-октаэдры объединяются ребрами в двойные ленты, которые, соединяясь вершинами, образуют сильно гофрированные слои. Семивершинники Ca и Si-диортогруппы объединяют слои в трехмерную постройку.

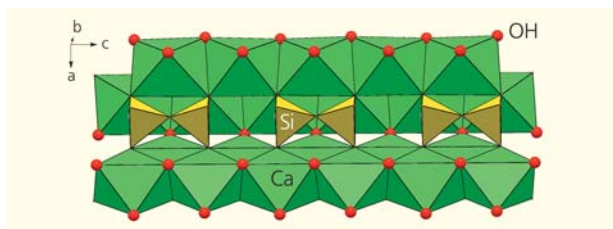
Суолунит также назван по месту обнаружения, но в интрузивных породах Суолуне (Китай, Внутренняя Монголия) в ассоциации с тоберморитом. Его находят и в Боснии-Герцеговине, и в Омане [9]. В структуре суолунита Ca-семивершинники связываются ребрами в зигзагообразные колонки, идущие вдоль *c*-параметра ячейки. Диортогруппы располагаются в шахматном порядке вдоль диагона-



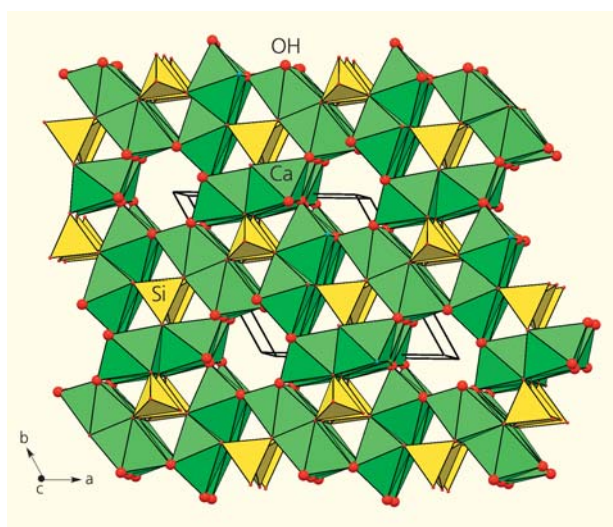
Структура суолунита.

лей ячейки перпендикулярно друг другу и через ребра и вершины Si-тетраэдров объединяют колонки в трехмерную постройку. В статье китайских авторов обсуждается важность этого минерала для цементной промышленности [9].

Джаффейт назван в честь профессора Г.Джаффе из Массачусетского университета (США). Ми-

Диортогруппы Si_2O_7 и ленты из Ca-октаэдров.

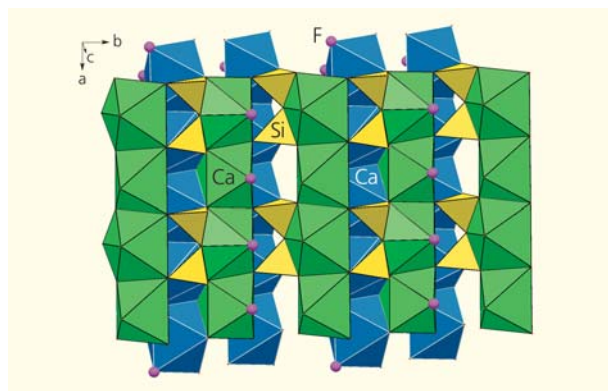
нерал найден в слабо метаморфизованных породах близ г.Цумеб в Намибии в ассоциации с гаусманитом, апатитом, глаукохритом и самородной медью. В джаффейте отношение $\text{Ca}/\text{Si} = 3.0$. При высоком содержании Ca его октаэдры, связанные ребрами и вершинами, образуют основу структуры. Сдвоенные ленты из октаэдров, идущие как вдоль



Структура джаффейта.

параметров ячейки, так и вдоль ее диагонали, формируют ажурный каркас, в котором присутствуют каналы треугольного и гексагонального сечения. В треугольных каналах располагаются Si-диортогруппы, объединяющие своими вершинами три ленты, а в гексагональных — атомы водорода, принадлежащие OH-группам [10].

Куспидин получил свое название от латинского *cuspis* за характерную форму двойниковых кристаллов в виде копья. Минерал найден в метаморфизованных породах в провинции Монте-Сомма в Италии и в скарновых породах Ирака в ассоциации с авгитом, горнблендитом, диопсидом, гроссуляром, флогопитом, волластонитом, кальцитом, шпинелью, магнетитом и перовскитом. Куспидин широко распространен во многих регионах мира: в Израиле, Ираке, Ирландии, Италии, в США (штаты Нью-



Структура куспидина.

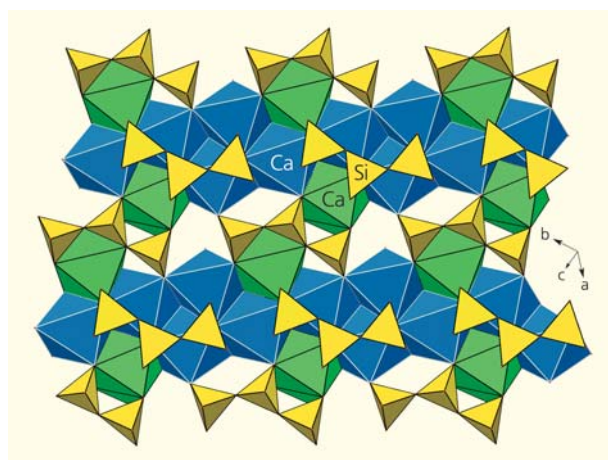
Джерси и Калифорния), в Шотландии, а также на вулканах Беллерберг в Германии и Фука в Японии.

Колонки из чередующихся Ca-октаэдров и семивершинников, идущие вдоль a -параметра, объединяются Si-диортогруппами, которые обобщают ребра тетраэдров с одной колонкой, а вершины — с двумя другими. Связь между колонками осуществляется и через ребра Ca-полиэдров. Каркас дополнительно укрепляется за счет других Ca-полиэдров, расположенных между колонками [11].

Триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$

В CSH-семействе есть несколько представителей, в структуре которых кремнекислородные тетраэдры образуют редкие группы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ подковообразной формы, которые состоят из трех тетраэдров, соединенных вершинами.

Розенханит — триклинный минерал, названный в честь Лео Розенхана, американского любителя-минералога из штата Калифорния. Минерал найден в округе Мендоцино в Калифорнии, в уз-

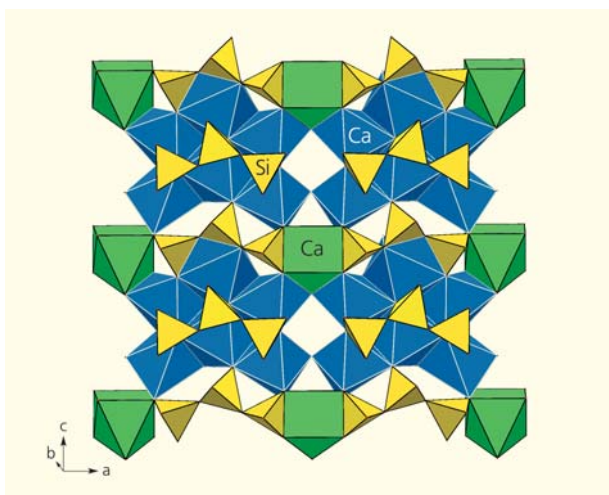


Структура розенханита.

ких прожилках в ассоциации с пренимом, гиролитом, апофиллитом и цементным окенитом. Его структура состоит из Ca-полиэдров и островных групп $[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$, которые при дегидратации объединяются в цепочки [12].

Ca-полиэдры представляют собой октаэдры с расстояниями Ca—O 2.305–2.507 и семивершинники с расстояниями 2.319–2.618 и 2.290–2.917 Å. Октаэдры, объединяясь ребрами по три, образуют линейные тримеры, которые вытянуты вдоль параметра *b*. Они кооперируются в широкие гофрированные ленты. Последние с помощью Si-триортогрупп и Ca-семивершинников соединяются в трехмерную постройку. Триортогруппы двух ориентаций располагаются в шахматном порядке и участвуют в объединении лент по-разному: одни примыкают к ним вершинами своих тетраэдров, а другие — ребрами двух тетраэдров и вершиной третьего.

Трабзонит назван по месту находки в провинции Трабзон в Турции, где он ассоциирует с рустумитом, спурритом, кальцитом, везувианом, гиллебрандитом, тоберморитом, киллаитом, перовскитом и молебденитом [13]. Несмотря на то, что отношение Ca/Si в структурах трабзонита и розенханита близки (1.3 и 1.0 соответственно), ленты из Ca-полиэдров в трабзоните имеют другую топологию. Октаэдры и семивершинники Ca соединяются ребрами в кластеры из шести полиэдров, которые через вершины объединяются в ленты, идущие вдоль *a*-параметра. Тетрагональные пирамиды Ca контактируют ребрами с полиэдрами кластеров, связывая их в слои, а при помощи Si-триортогрупп — в трехмерную постройку. В отличие от розенханита, в данной структуре триортогруппы обеих ориентаций располагаются параллельно друг другу, чередуясь вдоль *c*-параметра.



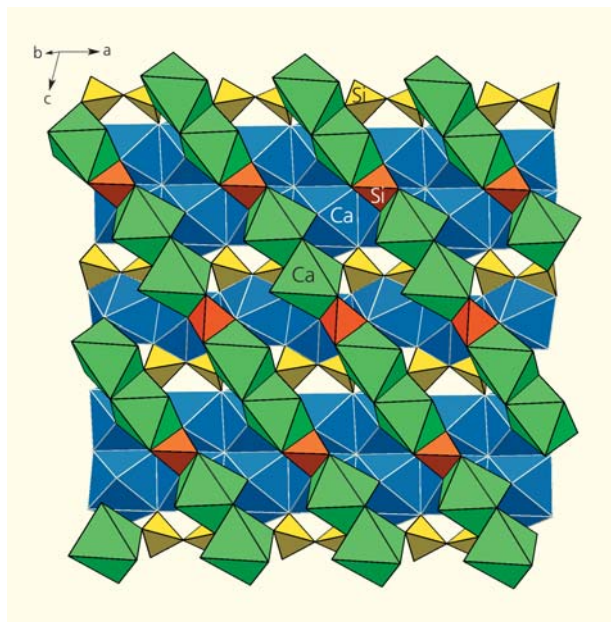
Структура трабзонита.

Изолированные $[\text{SiO}_4]$ -группы, которые в структуре афвиллита присутствуют в виде самостоятельного Si₃O-радикала, могут комбинироваться с другими островными группами. Разнородные анионные радикалы (в том числе при участии CO₃-групп) встречаются в ряде минералов семейства CSH.

Диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и тетраэдры $[\text{SiO}_4]$

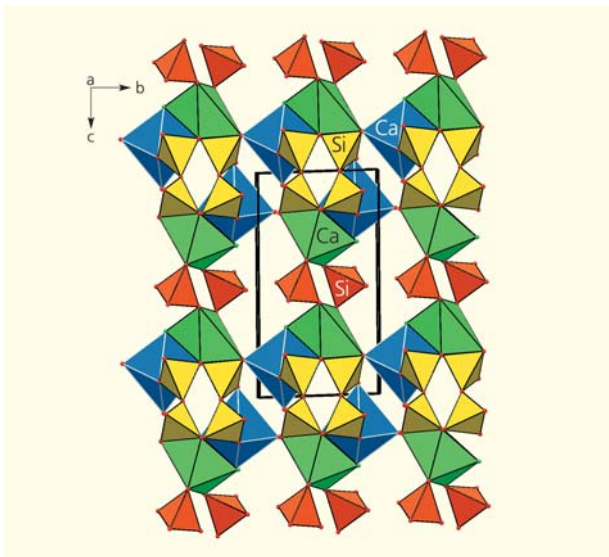
Рустумит получил свое имя в честь Роя Рустума — петролога и материаловеда в университете Парка в Пенсильвании (США). Минерал встречается в Ирландии, Мексике, Турции, Швеции и Шотландии в ассоциации с акерманитом, мервинитом, ларнитом, ранкинитом, а также цементными спурритом и килхоанитом. Рустумит образуется, когда в метаморфическом процессе появляются условия для относительно высоких значений H₂O/CO₂ в составе пара.

Структура рустумита содержит Si-радикалы двух типов: одиночные и двоянные. Их роль в объединении Ca-полиэдров различна. Октаэдры Ca соединяются ребрами друг с другом в пары, а через одиночные тетраэдры — в цепочки, вытянутые вдоль диагонали ячейки. Под углом к этим цепочкам параллельно параметру *a* протягиваются ленты из связанных ребрами Ca-полиэдров — семивершинников и октаэдров. Ленты по обе стороны от цепочек смешанного типа объединяются друг с другом через ребра и вершины Si-диортогрупп в слой, а через ребра Ca-полиэдров — в плотную трехмерную постройку [14].



Структура рустумита.

Деллаит назван в честь М.Р.Делла из Пенсильванского университета в США. Минерал найден в Шотландии, в прожилках, которые секут термально метаморфизованные породы. Он обнаружен в ассоциации с кальцитом и с гидросиликатами кальция — спурритом, килхоанитом, фошагитом и тиллеитом. При одинаковом соотношении $\text{Ca}/\text{Si} = 2.0$ деллаит отличается от рустумита не только отсутствием хлора, но и в два раза меньшим количеством диортогрупп, приходящихся на один изолированный Si-тетраэдр (см. табл.). Роль этих радикалов в деллаите также иная [15]. Хотя в его структуре можно выделить цепочки из Ca-октаэдров и Si-тетраэдров, идущие вдоль c -параметра, но их строение совершенно другое. Одиночные октаэдры соединяются в ленту поочередно — парой одиночных тетра-



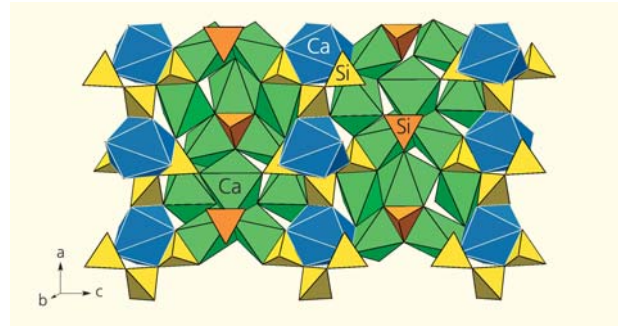
Структура деллаита.

эдров и парой диортогрупп. Ленты объединяются друг с другом в слой и рыхлую трехмерную постройку дополнительными Ca-октаэдрами при участии тех же анионных групп.

Триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ и тетраэдры $[\text{SiO}_4]$

Сочетание триортогрупп и изолированных тетраэдров найдено в структурах двух минералов из данного семейства.

Килхоанит назван по месту находки около деревни Килхоан на п-ове Арднамерхан в Шотландии, где он встречается в ассоциации с ранкинитом, мелилитом, гроссуляром, везувианом и с некоторыми цементными минералами — спурритом, тиллеитом, куспидином и волластонитом. Килхоанит находят также в Восточной Сибири близ Байкала,

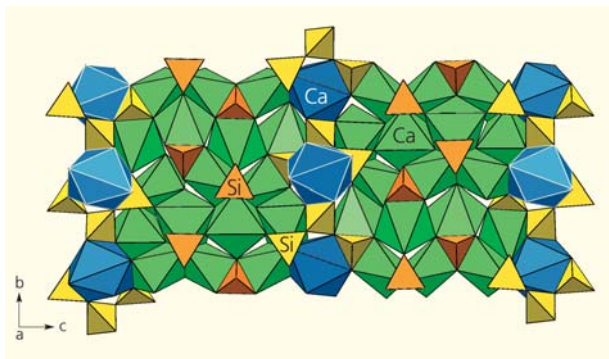


Структура килхоанита.

в Ирландии, Новой Зеландии и на вулкане Фука в Японии. Этому минералу состава $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ не повезло, и он вошел в справочники как диортосиликат с формулой $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ [19]. Методом инфракрасной спектроскопии было установлено, что вместо диортогрупп в структуре содержатся изолированные триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ и тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, и позже это нашло подтверждение в структурной работе на образце из Гренландии [16]. Однако до сих пор он числится диортосиликатом. Ca-полиэдры — октаэдры и восьмивершинники — соединяются ребрами в плоские слои, которые через триортогруппы и изолированные тетраэдры объединяются в трехмерную постройку. Роль обоих Si-радикалов различна. Подковообразные группы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ соединяют Ca-восьмивершинники через общие ребра и вершины в колонны, идущие перпендикулярно c -параметру. Изолированные Si-тетраэдры примыкают к Ca-слоям с двух сторон и участвуют в объединении Ca-октаэдров слоя с соседними слоями. Структура плотная, в ней нет места для молекул воды. И, хотя килхоанит относится к семейству гидросиликатов кальция, он безводный.

Павловскиит $\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ найден в габбровом массиве Бирхин в районе Байкала совместно с куспидином и деллаитом. Этот редкий силикат кальция обнаружен также в продуктах изменения карбонатных ксенолитов Верхне-Чегемской кальдеры на Северном Кавказе. Он назван в честь Е.В.Павловского — русского геолога, специалиста в области тектоники и петрологии докембрия Восточной Сибири [17].

Структурный мотив минерала аналогичен килхоанитовому, но в отличие от него (в котором группы $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ содержатся поровну) в структуре павловскиита в два раза больше изолированных тетраэдров, и соответственно в нем на два атома больше Ca. За счет дополнительной колонки Ca-полиэдров и содержащихся в ней изолированных Si-тетраэдров расстояние между триортогруппами увеличилось. При этом возросли и два параметра ячейки



Структура павловскиита.

(см. табл.). Павловскиит также безводный минерал в семейства гидросиликатов кальция.

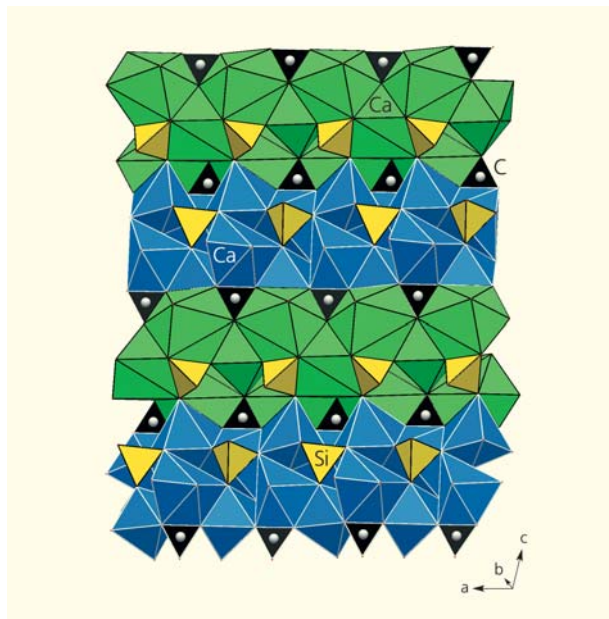
Si-радикалы и CO₃-группы

В карбонатных гидросиликатах Si, O-радикалы кооперируются с карбонатными группами [CO₃]²⁻, которые имеют вид плоских треугольников из атомов кислорода с атомом углерода в центре. Среди CSH-силикатов с островными Si-радикалами только три содержат CO₃-группы: тиллеит, скаутит и спуррит (см. табл.). Все они формируются в высокотемпературных скарнах: кристаллы спуррита и тиллеита в Корнет Хилл (Апусенские горы в Румынии), а скаутит — на месторождении Скаут Хилл в Ирландии. Все три минерала моноклинные, а их структуры слоистые.

Карбонатные группы в виде плоских треугольников из атомов кислорода не могут соединяться друг с другом или с Si-тетраэдрами, и они всегда изолированы. Наравне с силикатными радикалами они участвуют в укреплении Ca-слоев и в объединении их в трехмерную постройку. При этом у каждого в структуре своя роль.

Спуррит найден в виде прозрачных голубовато-серых кристаллов в друзах поперечником до 2 см. Он назван в честь американского геолога Э.Спурра. Минерал образовался при высокотемпературном метаморфизме на контакте карбонатных пород с магмой в ассоциации с геленитом, мервинитом, тиллеитом, гиллебрандитом, скаутитом, кильхоанитом, ларнитом, фошагитом и волластонитом [18].

В структуре спуррита содержатся изолированные тетраэдры [SiO₄]⁴⁻ и треугольники [CO₃]²⁻. Можно выделить два слоя соединенных ребрами Ca-полиэдров. В одном слое [CaO₈]-полиэдры объединяются изолированными [SiO₄]-тетраэдрами, а во втором [CaO₇]-полиэдры — [CO₃]-группами и изолированными [SiO₄]-тетраэдрами. Гофрированные слои, сцепляясь вершинами и ребрами Ca-полиэдров, об-

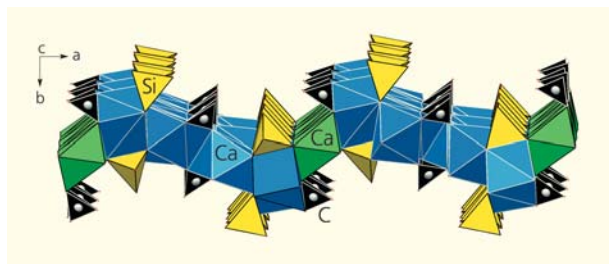


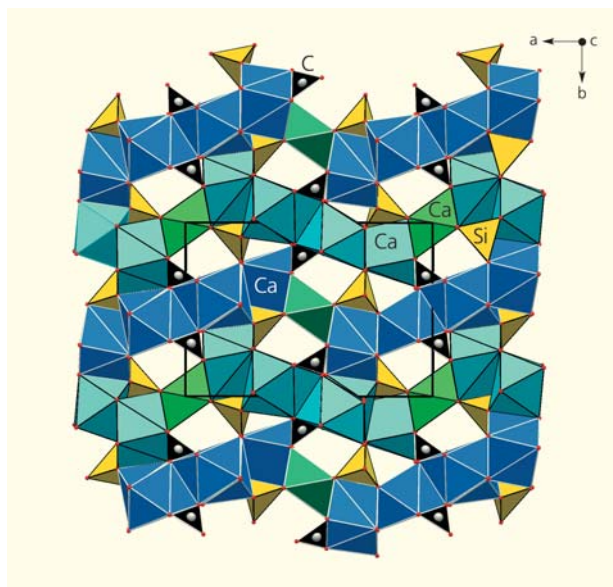
Структура спуррита.

разуют плотную трехмерную постройку, в полосках которой размещаются CO₃- и SiO₄-группы.

В слоистой структуре **тиллеита** диортогруппы [Si₂O₇]⁶⁻ сочетаются с [CO₃]²⁻-треугольниками. Тиллеит назван в честь С.Э.Тилли — британского петролога из Кембриджского университета в Англии. Прозрачные голубовато-серые кристаллы образуют друзы диаметром до 5 см на контакте метаморфической зоны между вулканическими породами и известняком при низком давлении и высокой температуре. Тиллеит встречен в ассоциации с мервинитом, спурритом, геленитом, везувианом, grosсуляром, волластонитом и кальцитом. Он широко распространен в Австралии, Ирландии, США (штаты Калифорния, Нью-Мексико и Монтана), Турции, Шотландии и Японии. В России его находят в центральной Сибири, в устье Нижней Тунгуски.

Ca-полиэдры — октаэдры, семи- и восьмивершинники — соединяются ребрами, образуя сильно гофрированные слои, к которым примыкают ребра-

Слой из Ca-полиэдров, Si-диортогрупп [Si₂O₇]⁶⁻ и [CO₃]²⁻-треугольников.

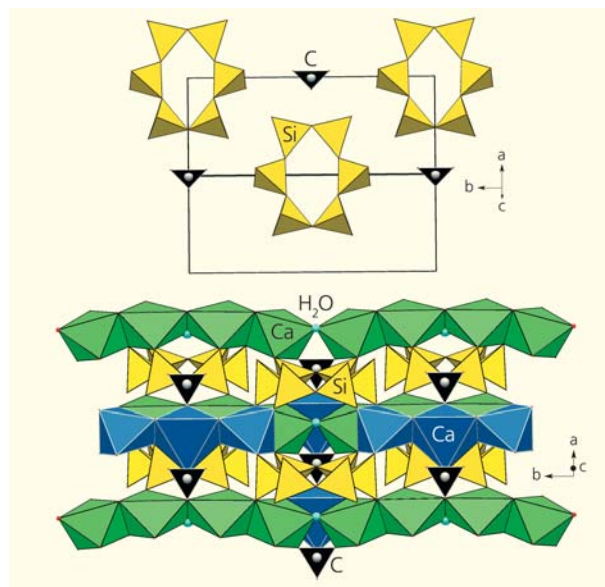


Структура тиллеита и укладка слоев в трехмерную постройку со сдвигом на $\frac{1}{2}$ вдоль a -параметра.

ми CO_3 -треугольники и Si-тетраэдры диортогрупп. Последние вытянуты вдоль c -параметра, а плоскости С-треугольников перпендикулярны этому направлению. Как и в спуррите, тетраэдры и треугольники выстраиваются рядами вдоль оси b . При этом они объединяют слои, заполняя узкие промежутки между ними [18]. По сравнению со спурритом в тиллеите присутствуют дополнительные CO_3 -группы, которые примыкают к октаэдрам $[\text{CaO}_6]$, в то время как Si-диортогруппы присоединяются к более крупным полиэдрам $[\text{CaO}_7]$ и $[\text{CaO}_8]$.

Скаутит интересен тем, что в нем содержится не только комбинация кремнекислородных тетраэдров и карбонатных групп, но и редкий островной радикал в виде кольца из шести Si-тетраэдров $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Скаутит найден в Ирландии на месторождении Скаут и назван по месту находки. Он образуется в скарнах на поздней стадии гидротермального процесса в ассоциации с мелилитом, томсонитом, ларнитом, гроссуляром, кальцитом, анальцимом и с некоторыми силикатами и гидросиликатами кальция — спурритом, тоберморитом, фошагитом и гиллебрандитом.

В структуре скаутита Ca-октаэдры, соединяясь ребрами, образуют изогнутые линейки из четырех октаэдров, которые объединяются вершинами



Шестичленное кольцо из Si-тетраэдров $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ и слоистая структура скаутита.

в бесконечные гофрированные колонки, идущие вдоль параметра b . Тройки полиэдров при участии Ca-семивершинников располагаются в шахматном порядке между колонками, образуя гофрированный слой, а кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ вместе с треугольниками $[\text{CO}_3]$ соединяют их в трехмерную постройку [18].

Островные радикалы из кремнекислородных тетраэдров можно рассматривать как фрагменты бесконечных линейных радикалов. Так, диортогруппы могут быть звеном пироксеновой цепочки, а триортогруппы — частью цепочки волластонитового или батиситового типа. Гексамерная группа представляет собой вырезку из окенитовой ленты, содержащей два типа колец — шестичленных и четырехчленных.

Отношение Ca/Si, которое изменяется в пределах 1.0–3.0, — одна из причин разнообразия в CSH-семействе структур с кремнекислородными радикалами островного типа. При одинаковых значениях Ca/Si можно ожидать формирование близких по топологии структур. Однако есть и исключения. Наряду с похожими структурами (килхоанит и павловскиит с Ca/Si = 1.5 и 1.6 соответственно) образуются и совершенно разные, как в случае рустумита и деллаита — с Ca/Si = 2.0. ■

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, в части «рентгеноструктурного анализа», и Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-29-12005), в части «кристаллохимического анализа цементных минералов». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

Литература / References

1. *Parry J., Wright F.E.* Awillite, a new hydrous calcium silicate, from Dutoitspan Mine, Kimberley, South Africa. *Mineral. Mag.* 1925; 20: 277–285.
2. *Megaw H.D.* The structure of awillite, $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* 1952; 5: 477–491.
3. *Malik K.M.A., Jeffery J.W.* A reinvestigation of the structure of awillite. *Acta Cryst.* 1976; B 32: 475–480.
4. *Грабежев А.И., Гмыра В.Г., Пальгуева Г.В.* Гидроксилэллестадитовые метасоматиты из Гумешевского скарново-медно-порфинового месторождения (Средний Урал). Докл. АН. 2004; 394(5): 659–661. [*Grabezhev A.I., Gmyra V.G., Palgueva G.V.* Hydroxyllellstadite metasomatites from the Gumeshevsky skarn porphyry copper deposit, Middle Urals. *Dokl. Earth Sciences.* 2004; 395(2): 196–198.]
5. *Андрианов В.И.* AREN-85 — система кристаллографических программ «Рентген» на ЭВМ NORD, CM-4 и EC. Кристаллография. 1987; 32(1): 228–232. [*Andrianov V.I.* AREN-85 — system of crystallographical programs Rentgen for EVM NORD, SM-4 and EC. *Crystallography Reports.* 1987; 32(1): 228–232.]
6. *Расцветова П.К., Чуканов Н.В., Задов А.Е.* Уточненная структура афвиллита из Северного Прибайкалья. Кристаллография. 2009; 54(3): 451–455. [*Rastsvetaeva P.K., Chukanov N.V., Zadov A.E.* Refined structure of awillite from the northern Baikal region. *Crystallography Reports.* 2009; 54(3): 418–422.]
7. *Richardson I.G.* The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research.* 2008; 38: 137–158.
8. *Taylor H.F.W.* The crystal structure of killalaite. *Mineralogical Magazine.* 1977; 41: 363–369.
9. *Ma Z., Shi N., Mou G., Liao L.* Crystal structure refinement of suolunite and its significance to the cement techniques. *Chinese Science Bulletin.* 1999; 44: 2125–2130.
10. *Ямнова Н.А., Сарп Х., Егоров-Тисменко Ю.К., Пуцаровский Д.Ю.* Кристаллография. 1993; 38(4): 73–78. [*Yamnova N.A., Sarp K., Egorov-Tismenko Y.K., Pushcharovskii D.Y.* Crystal structure of jaffeite. *Crystallography Reports.* 1993; 38: 464–467.]
11. *Saburi S., Kawahara A., Henmi C. et al.* The refinement of the crystal structure of cuspidine. *Mineralogical Journal.* 1977; 8: 286–298.
12. *Wan C., Ghose S., Gibbs G.V.* Rosenhahnite, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$: crystal structure and the stereochemical configuration of the hydroxylated trisilicate group, $[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$. *American Mineralogist.* 1977; 62: 503–512.
13. *Armbruster T., Lazic B., Galuskina I. O.* Trabzonite, $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]\text{OH}$: crystal structure, revised formula, new occurrence and relation to killalaite. *Mineralogical Magazine.* 2012; 76: 455–472.
14. *Невский Н.Н., Илюхин В.В., Хауи Р.А., Белов Н.В.* Кристаллическая структура рустумита. ДАН СССР. 1979; 24: 812–814. [*Nevskii N.N., Ilyukhin V.V., Khaui R.A., Belov N.V.* The crystal structure of rustumite. *Soviet Physics Dokl.* 1979; 24: 812–814. (In Russ.)]
15. *Armbruster T., Lazic B., Gfeller F. et al.* Chlorine content and crystal chemistry of dellaite from Birkhin gabbro massif, Eastern Siberia, Russia. *Mineralogical Magazine.* 2011; 75: 379–394.
16. *Taylor H.F.W.* The crystal structure of kilchoanite, $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ with some comments on related phases. *Mineralogical Magazine.* 1971; 38: 26–31.
17. *Galuskin E.V., Gfeller F., Savelyeva V.B. et al.* Pavlovskiyite $\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$: a new mineral of altered silicate-carbonate xenoliths from the two Russian type localities, Birkhin massif, Baikal Lake area and Upper Chegem caldera, North Caucasus. *American Mineralogist.* 2012; 97: 503–512.
18. *Grice J.D.* The structure of spurrite, tilleyite, and scawtite, and relationships to other silicate-carbonate minerals. *Canadian Mineralogist.* 2005; 43: 1489–1500.
19. *Флейшер М.* Словарь минеральных видов. М., 1990. [*Fleischer M.* Vocabulary of mineral species. Moscow, 1990. (In Russ.)]

Triclinic Awillite and Other Finite Calcium Silicate Hydrates

R.K.Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, RAS (Moscow, Russia)

Calcium silicate hydrates (CSH) are widespread in nature and are commonly used in cement production. Their cationic composition consists only of Ca and Si, and the chemical variations of this family result from the variations of Ca/Si ratio, anionic composition, and hydration degree. The structural diversity of this family is related to the variations of Ca polyhedral fragments and Si radicals as well as to their topology and symmetry in the structure. Earlier I presented in “Priroda” the structure of fukalite and closely related calcium silicate hydrates with infinite oxygen radicals. This work is dedicated to the X-ray analysis of another member of the CSH family, awillite, with isolated SiO_4 tetrahedra and other calcium silicate hydrates with finite Si-radicals and their combinations.

Keywords: awillite, calcium silicate hydrates, CSH-family, cement minerals, crystal structure, Ca-polyhedra, Si-tetrahedra.