

Фукалит и его цементные друзья

Р.К.Расцветаева

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

Гидросиликаты кальция (CSH) широко распространены в природе и представляют особый интерес для цементной промышленности. Кристаллохимическое разнообразие членов семейства CSH обусловлено вариациями отношения Ca/Si и топологически различными структурными фрагментами. Са-полиэдры (октаэдры, 7- и 8-вершинники) могут группироваться в колонки и слои разных типов, а объединяющие их Si-радикалы варьируют от изолированных тетраэдров, островных димеров, тримеров и гексамеров до протяженных группировок — линейных и слоистых. Мы выполнили рентгеноструктурное исследование цементного гидросиликата фукалита и сравнили его структуру со структурами минералов CSH-семейства, содержащих цепочечные и слоистые фрагменты из Si-тетраэдров.

Ключевые слова: фукалит, гидросиликаты кальция, цементные CSH-минералы, кристаллическая структура, Са-полиэдры, Si-тетраэдры.

Осенью 2006 г. мне довелось посетить в Японии Международную конференцию, посвященную аперидическим структурам, «Aperiodic 2006». Город Мияги, куда мы прибыли из Токио на поезде, расположен в северной части о.Хонсю, в префектуре Мияги региона Тохоку. Оттуда автобусом доехали до комфортабельного отеля «Miyagi Zao Royal» в живописной курортной местности, окруженной горами. Все здесь было нам в новинку, особенно повсеместная чистота и порядок. Отель — современный, с лифтами, просторный и чистый. Удивили туалеты, которые были оснащены множеством кнопок непонятного назначения. Одна из них включала подогрев, другая оказалась музыкальной...

В окрестностях отеля — одноэтажные частные домики с уютными дворами без заборов. Во дворах никого (а те, кто встречался, добродушно нам улыбались), и можно было полюбоваться либо маленьким прудом с кувшинками и плавающими среди них рыбами с красными плавниками, либо огромными живописными валунами, либо диковинными растениями.

Неподалеку в кратере вулкана располагалось красивое бирюзового цвета озеро. К нашему огорчению, запрещалось не только купаться, но и приближаться к нему из-за высокой кислотности воды.



Рамица Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии 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

Конференция была организована блестяще и собрала из разных стран много специалистов, изучающих аперидические структуры. Мой доклад посвящался структуре минерала фукалита — гидросиликата кальция, названного по месту находки на вулкане Фука (Fuка) в префектуре Окаяма Японии [1]. Хотя его впоследствии нашли и в России, на Среднем Урале [2], мне казалось, что именно японцы должны им гордиться. Но они, вежливо улыбаясь, подходили к моему стенду и не проявляли по этому поводу никакого патриотизма. Как оказалось, местные жители даже и не знали, что у них есть такой вулкан Фука. Конечно, в Японии очень много вулканов — дымящих, текущих и спящих, и Фука, скорее всего, спящий и не входит в число наиболее зрелищных объектов. И мне пришлось рассказывать японцам не только про минерал, но и про географию их страны.

Таблица

Состав и строение CSH-минералов с цепочками и слоями из кремнекислородных тетраэдров

Минерал	Кристаллохимическая формула	Параметры ячейки, Å / градус			Пространственная группа	Литература
		a / α	b / β	c / γ		
Фукалит	$\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_6][\text{CO}_3](\text{OH})_2$	3.786	10.916	23.379	$P2_12_1$	[4, 5]
Фукалит	$\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_6](\text{CO}_3)(\text{OH},\text{F})_2$	3.78	5.48	23.42	$Bmmb?$	[1]
Фукалит*	$\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_6][\text{CO}_3](\text{OH})_2$	7.573	$\frac{23.364}{109.15}$	11.544	$P2_1/c$	[6]
Пектолит	$\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	$\frac{7.9882}{90.52}$	$\frac{7.03996}{95.181}$	$\frac{7.0247}{102.469}$	$P\bar{1}$	[7]
Волластонит*	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$	15.409	$\frac{7.322}{95.4}$	7.063	$P2_1$	[8]
Фошагит	$\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$	$\frac{10.32}{90}$	$\frac{7.36}{106.4}$	$\frac{7.04}{90}$	$P\bar{1}$	[9]
Дженнит	$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\frac{10.576}{101.30}$	$\frac{7.265}{96.98}$	$\frac{10.931}{109.65}$	$P\bar{1}$	[3]
Метадженнит*	$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.944	$\frac{3.638}{100.09}$	17.72	$I12/m1$	[3]
Гиллебрандит*	$\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$	16.60	$\frac{7.26}{90}$	11.85	$P2_1/a$	[10]
Ксонотлит*	$\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$	17.032	$\frac{7.363}{90.36}$	7.012	$P2/a$	[11]
Тоберморит*	$\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11.28	$\frac{7.34}{97.3}$	22.64	$C1c1$	[12]
Окениит	$\text{Ca}_5\text{Si}_9\text{O}_{23} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\frac{9.69}{92.7}$	$\frac{7.28}{100.1}$	$\frac{22.02}{110.9}$	$P\bar{1}$	[13]
Некоит	$\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\frac{7.588}{111.77}$	$\frac{9.793}{103.50}$	$\frac{7.339}{86.53}$	$P1$	[14]

* Минералы обладают моноклинной ячейкой, $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Зато нашим фукалитом заинтересовались итальянские коллеги. Они давно занимались цементными минералами (табл.), к которым относится фукалит, и только что опубликовали статью по структуре другого гидросиликата кальция — дженнита $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [3], который также нашли на вулкане Фука.

Сколько всего фукалитов?

Кальциевый карбонат-гидросиликат фукалит $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_6](\text{CO}_3)(\text{OH},\text{F})_2$ с отношением Ca/Si = 2/1, содержащий одновременно гидроксильные и карбонатные группы, открыт в 1977 г. в спурритовых и геленит-спурритовых апоизвестковых метасоматитах Японии. По данным авторов находки, минерал образовался в результате гидротермального разложения спуррита и находился в ассоциации с широким кругом кальциевых силикатов [1]. Однако структуру фукалита эти исследователи не установили. Они опубликовали лишь параметры ромбической ячейки, полученные из рентгенограмм Вейсенберга и прецессии и уточненные по

порошковым данным: $a = 5.48(1)$, $b = 3.78(1)$, $c = 23.42(3)$ Å, а также предложили возможные пространственные группы: $Bm2_1b$, $B2mb$, $Bmmb$.

Много позже, в 2004 г., фукалитоподобный минерал в виде бесцветных длиннопризматических и игольчатых кристаллов длиной до 0.3 мм А.И.Грабежев нашел в России, на Урале, в гидроксилэлластадитовом метасоматите Гумешевского скарпового медно-порфирирового месторождения [2]. Мы изучили его структуру и выступили с докладом на конференции [4, 5]. Уральский образец, хотя и был ромбическим, но с удвоенным b -параметром ячейки и иной пространственной группой: $a = 3.786(1)$, $b = 10.916(2)$, $c = 23.379(6)$ Å, $V = 966.2$ Å³, $P2_12_1$. По параметрам ячейки и симметрии наши данные отличались от опубликованных С.Хенми с соавторами [1]. Известный специалист по аперидическим структурам С.Мерлино написал нам письмо с просьбой предоставить ему материал по фукалиту из Гумешевского месторождения для повторного исследования. Найденный Мерлино структурный мотив совпадал с нашим, но полученные им параметры ячейки и симметрия отличались

как от опубликованных ранее, так и от наших. Его ячейка оказалась и вовсе моноклинной, при этом удваивались уже два параметра: $a = 7.573(3)$, $b = 23.364(5)$, $c = 11.544(4)$ Å, $\beta = 109.15^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$. Все это заинтриговало итальянских коллег, и они предложили исследовать четвертый образец фукалита, обнаруженного также в России, в районе оз. Байкал. Но неожиданная кончина А.Е.Задова из НПО «Неохим» (Москва), который нашел данный образец, помешала нашим планам. Уход из жизни Александра Ефимовича — большая потеря для минералогии, а для фукалита это означало прекращение его изучения.

Таким образом, на сегодняшний день известно три минерала с названием «фукалит». Как показали исследования [6], все три образца характеризуются аперриодичностью структуры, в которой в разной степени нарушается порядок расположения атомов (order—disorder). Наиболее неупорядоченный образец — из Японии, с двумя минимальными параметрами ячейки. Изученный нами фукалит более упорядочен, и потому один из минимальных параметров у него удваивается. Третий образец оказался наиболее упорядоченным: в нем удваиваются оба минимальных параметра. Такие различия скорее всего связаны с условиями образования минерала. Все исследованные экземпляры характеризуются одинаковым структурным мотивом, но относятся к трем полиморфным модификациям. Это никого не смущало, ведь и у других гидросиликатов есть политипы, а у тоберморита модификаций и политипов насчитывается 11 (!) [15].

Структура фукалита с симметрией $P2_12_12_1$

Грабежев передал нам образец уральского минерала для рентгеноструктурного анализа. С большим трудом мы отобрали монокристалл в виде иголки удовлетворительного качества, хотя рефлексы от него, как и от других кристаллов, имели диффузный характер.

Параметры ромбической решетки определялись и уточнялись на монокристалльном дифрактометре. И тут нас ждал первый сюрприз. В отличие от установленных С.Хенми с соавторами параметров [1], период b оказался удвоенным. Конечно, два очень маленьких параметра при третьем в пять раз большем вызвали подозрение, и удвоение одного из них выглядело вполне логичным, но мы проверяли еще меньший параметр a . Однако свиде-

тельство возможного удвоения этого периода так и не нашли: $a = 3.786(1)$, $b = 10.916(2)$, $c = 23.379(6)$ Å, $V = 966.2$ Å³. Не обнаружили мы и погасаний, подтверждающих центрированность ячейки. Структуру определили прямыми методами по программе AREN [16] в рамках пространственной группы $P2_12_12_1$. Найденный фрагмент из пяти атомов использовался в процедуре «коррекции фаз», реализованной в программе AREN и позволившей из серии модифицированных синтезов Фурье получить всю модель структуры, включая атомы С. На основе баланса валентностей среди анионов были выделены ОН-группы, наличие которых подтвердилось и локализацией атомов водорода на разностном синтезе электронной плотности.

С относительно тяжелыми атомами Са проблем не возникало. Четыре кристаллографически независимых Са образуют 7-вершинники, в которых участвуют атомы О, входящие в Si-тетраэдры, и СО₃-группы, а также ОН-группы в свободных вершинах полиэдров. Найденная в структуре СО₃-группа характеризуется расстояниями С—О в пределах 1.29–1.34 Å. Ребра крупных Са-полиэдров, объединенные с мелкими С-треугольниками, укорочены и не выходят за пределы 2.23–2.28 Å. В окружение двух Са-полиэдров входит одна ОН-группа и два атома О, принадлежащих СО₃-группе. Вместе с четырьмя другими атомами О они формируют тригональные призмы с дополнительной пирамидой на одной из четырехугольных граней. Семивершинники вокруг двух других включают две ОН-группы и один атом О из СО₃-группы. Они имеют форму искаженных октаэдров с центрированной треугольной гранью. Все Са-полиэдры образуют реберно-связанные колонки, которые идут вдоль короткого периода. Колонки из тригональных призм объединяются через общие ребра в слабо гофрированный слой, в то время как колонки из октаэдров, также объединяясь ребрами, образуют сильно гофрированный слой-стенку (рис.1). Таким образом, мы установили, что основу кристаллической структуры фукалита составляют Са,О-слои двух типов, кото-

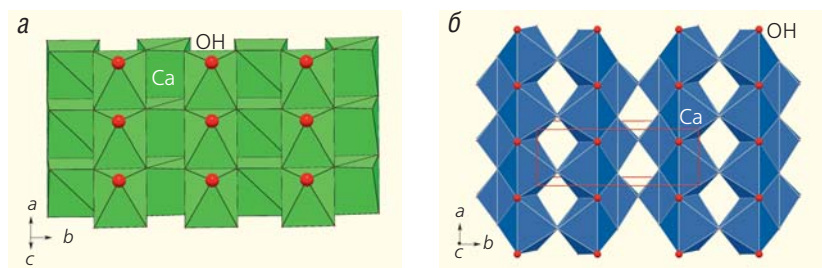


Рис.1. Слои двух типов: почти плоский (а) и гофрированный (б).

рые простираются в плоскости ab ячейки и объединяются через ОН-вершины в каркас с каналами двух типов: широких — гексагонального сечения и узких — трапециевидных.

Уточнение позиционных параметров и параметров смещения атомов структуры привело к R -фактору 8%. И тут мы столкнулись с новыми трудностями. Параметры смещения в позициях атомов Si и связанных с ними двух атомов О имели завышенные значения. Кроме того, эти атомы кислоро-

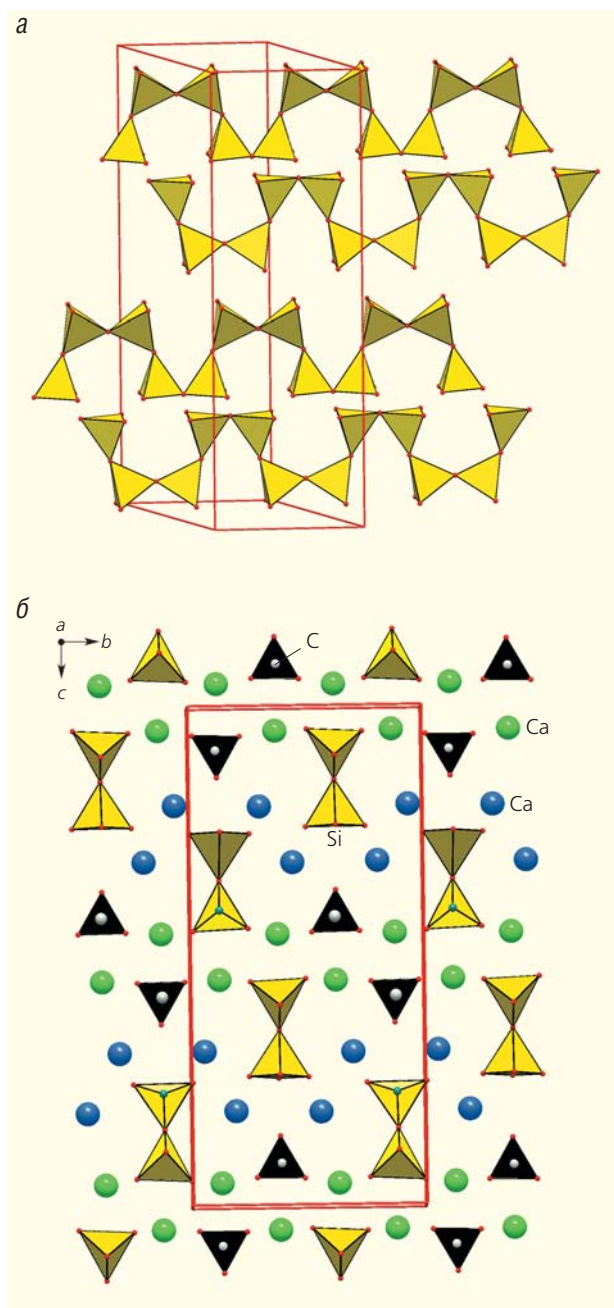


Рис.2. Кремнекислородные цепочки двух ориентаций (а) и положение их в структуре (диортогруппы — торцы цепочек) (б).

да, размноженные короткой трансляцией вдоль a , дважды входили в окружение Si-атомов на расстоянии 1.6 и 2.3 Å, увеличивая координационное число кремния до пяти. На разностном синтезе электронной плотности были обнаружены дополнительные пики на расстоянии 0.6–0.7 Å от обоих атомов Si. Уточнение четырех независимых Si-позиций с равной заселенностью ≈ 0.5 и, соответственно, позиций О с такой же заселенностью снизило R -фактор до 6.3% и нормализовало параметры смещения этих атомов. Найденное расщепление позиций Si-атомов устранило «лишние» (удаленные) атомы О, которые теперь на разумном расстоянии входили в дополнительные тетраэдры Si. Все это позволило рассмотреть статистическую модель из цепочек Si-тетраэдров двух ориентаций, сдвинутых относительно друг друга на $a/2$ (рис.2). Тетраэдры кремния образуют цепочки, составленные из диортогрупп с периодом повторяемости четыре тетраэдра, аналогичные присутствующим в **батисите** [17].

Таким образом, в структуре впервые изученного нами фукалита содержатся четыре различных модуля: два разнотипных Ca₂O-слоя и Si₂O-цепочки, которые протягиваются вдоль короткого направления в широких каналах, и CO₃-группы, заполняющие узкие каналы (рис.3). Мы установили и то, что в рамках модели с периодом $b/2$ найденная структура не может быть реализована, по-

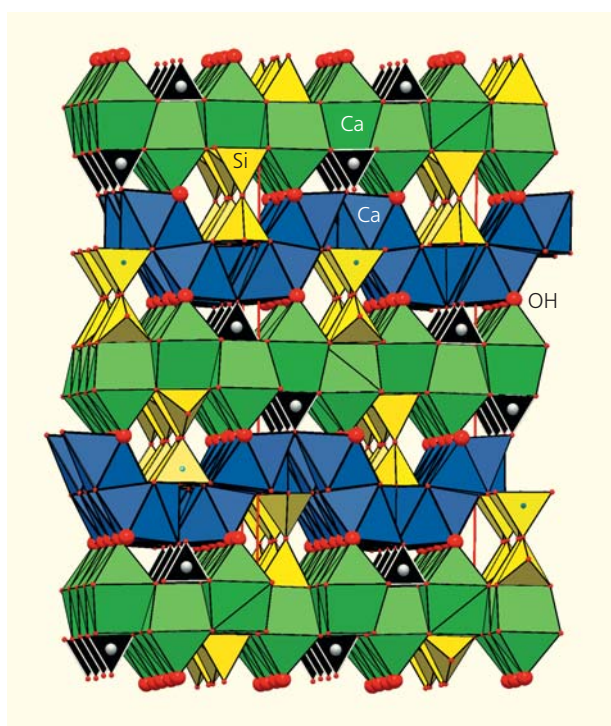


Рис.3. Каркасная структура фукалита в проекции на плоскость (100).

скольким гофрированным слоям, а также распределение цепочек и CO_3 -групп подчиняются полной трансляции b (см. рис.2).

Структура фукалита имеет черты как сходства, так и различия с другими гидратированными силикатами кальция CSH-семейства. Согласно обзору И.Г.Ричардсона [15], насчитывается более 40 видов силикатов и гидросиликатов Ca. Они широко распространены в природе и находят широкое применение в строительной промышленности. Многие из них входят в состав цементов, а некоторые используются даже в портландцементе (зеленовато-сером порошке, названном английским каменщиком Дж.Аспдином по имени о.Портленд) для повышения технических характеристик простого цемента.

Несмотря на химическое однообразие CSH-минералов, они чрезвычайно разнообразны структурно: по параметрам ячейки, симметрии, а также по форме и топологии Ca-полиэдров и Si-радикалов. Здесь мы рассмотрим CSH-минералы с цепочечными и слоистыми фрагментами из кремнекислородных тетраэдров (см. табл.).

CSH-минералы с волластонитовыми цепочками

Отличительная особенность фукалита — сильно гофрированные кремнекислородные цепочки батиситового типа со звеном из четырех тетраэдров $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, характерные для **батисита** $(\text{Na}, \text{K})_2\text{BaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_2$, **харадаита** $\text{Sr}_2\text{V}_2^{4+}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_2$ и др. [17, 18]. В гидросиликатах кальция присутствуют только трехзвенные цепочки $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, которые состоят из диортогрупп и мостиковых тетраэдров. Они обнаружены в структуре волластонита и входят в номенклатуру под названием «волластонитовых» [8].

Пектолит — основной минерал в нефелиновых сиенитах, а также в базальтах и диабазах, серпентинитах и перидотитах, где его находят в ассоциациях с цеолитами, датолитом и пренитом. Он распространен во многих регионах мира, в том числе в Германии, Италии, Канаде, США, Швеции, Шотландии и Южной Африке. В России он встречается в Ловозерском и Хибинском массивах на Кольском п-ове. Название «пектолит» происходит от греческого слова, в переводе означающего «плотный». В его структуре реберно-связанные Ca-полиэдры образуют двоякую колонку, которая идет вдоль параметра b . Колонки соединяются волластонитовыми цепочками и атомами Na в слой, а затем в трехмерную постройку (рис.4).

Волластонит — единственный в CSH-семействе безводный силикат кальция (кроме килхоанита

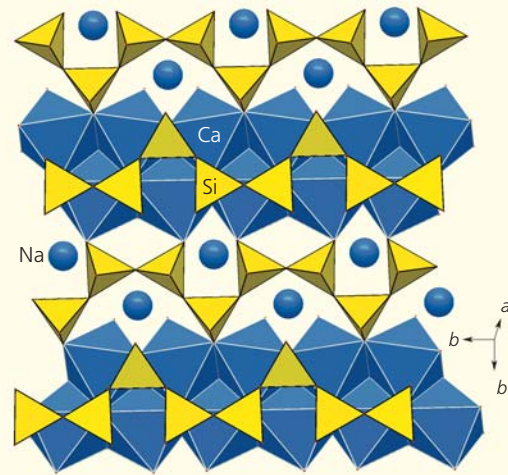


Рис. 4. Структура пектолита.

и павловскиита с островными радикалами) — найден в Крестморе в Калифорнии (США) и назван в честь английского химика и минералога В.Г.Волластона. Минерал — моноклинный (см. табл.), но среди нескольких его политипов есть и триклинный, в котором все три параметра равны $\approx 7 \text{ \AA}$.

Колонки из реберно-связанных Ca-октаэдров аналогичны пектолитовым, но они объединяются по три в более широкую колонку, с которой соединяются не одна, а две волластонитовые цепочки (рис.5).

Фошагит был обнаружен в тонких прожилках в скарновых породах в Израиле, Ираке, США (штат Калифорния), Шотландии, ЮАР и Японии, в ассоциации с кальцитом, везувианом, флогопитом, перовскитом, гроссуляром, шпинелью, волластонитом и с некоторыми гидросиликатами кальция — гиллебрандитом, килхоанитом и куспидином. Минерал назван в честь В.Ф.Фошага — куратора смит-

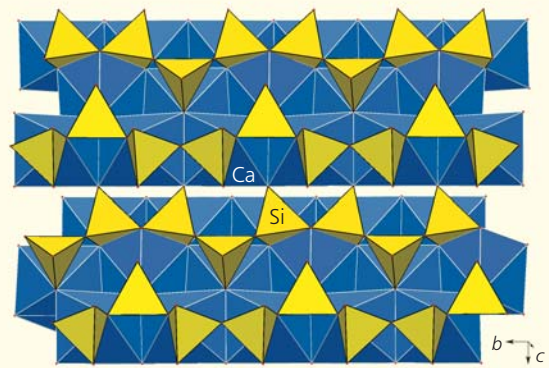


Рис.5. Структура волластонита.

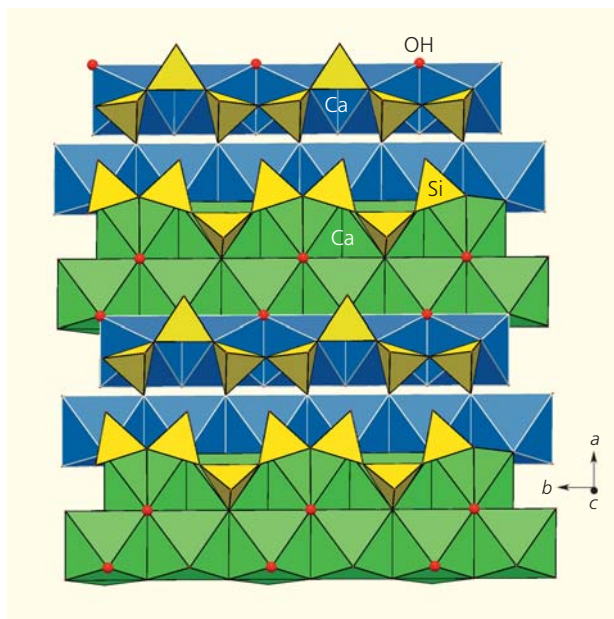


Рис.6. Структура фошагита.

соновской коллекции в Вашингтоне, где он занимался изучением минералов Калифорнии.

В отличие от пектолита и волластонита, в структуре которых колонки из Ca-полиэдров имеют ширину в два и в три октаэдра соответственно, в фоша-

гите они более широкие. Средняя колонка волластонита заменяется двумя в фошагите, в результате образуется четырехрядная колонка, а обе связанные с ней волластонитовые цепочки разнятся на большее расстояние (рис.6).

Дженнит назван в честь К.М.Дженни — американского коллекционера минералов, директора геологического музея в Университете штата Миссури, открывшего этот минерал на вулкане Фука. Век спустя структуру дженнита определили при использовании дифракционного эксперимента, полученного на синхротроне [3]. Структура дженнита построена на основе сильно гофрированного слоя из Ca-октаэдров, соединенных ребрами и вершинами друг с другом, и силикатных цепочек волластонитового типа, идущих вдоль *b*-параметра. Дополнительные изолированные Ca-октаэдры соединяют слои в рыхлую трехмерную постройку (рис.7). Все OH-группы, как и H₂O-молекулы, принадлежат Ca-полиэдрам и укрепляют структуру водородными связями, в то время как Si-цепочки не участвуют в объединении слоев, а связывают колонки внутри. Структура разупорядочена и описана в рамках OD-теории.

Метадженнит образуется при нагревании дженнита до 70–90°C с потерей шести молекул воды и структурно не исследован [3].

Гиллебрандит — природный аналог гидросиликата кальция, который входит в состав портландцемента, назван в честь американского химика-аналитика и геохимика У.Ф.Гиллебранда. Минерал найден в Мексике, где он образовался при метаморфизме в ассоциации с волластонитом, кальцитом, везувианом, гроссуляром и фошагитом. Гиллебрандит распространен в разных регионах мира: в Израиле, Ирландии, Казахстане, Мексике, Саудовской Аравии, США (Калифорния), Турции и Японии (на вулкане Фука).

По сравнению с дженнитом в его составе больше кальция: Ca/Si = 2 (вместо 1.5). В структуре гиллебрандита присутствуют такие же сдвоенные колонки реберно-связанных октаэдров Ca, но с помощью семивершинников они наращиваются до трех полиэдров в ширину и, соединяясь друг с другом, образуют сильно

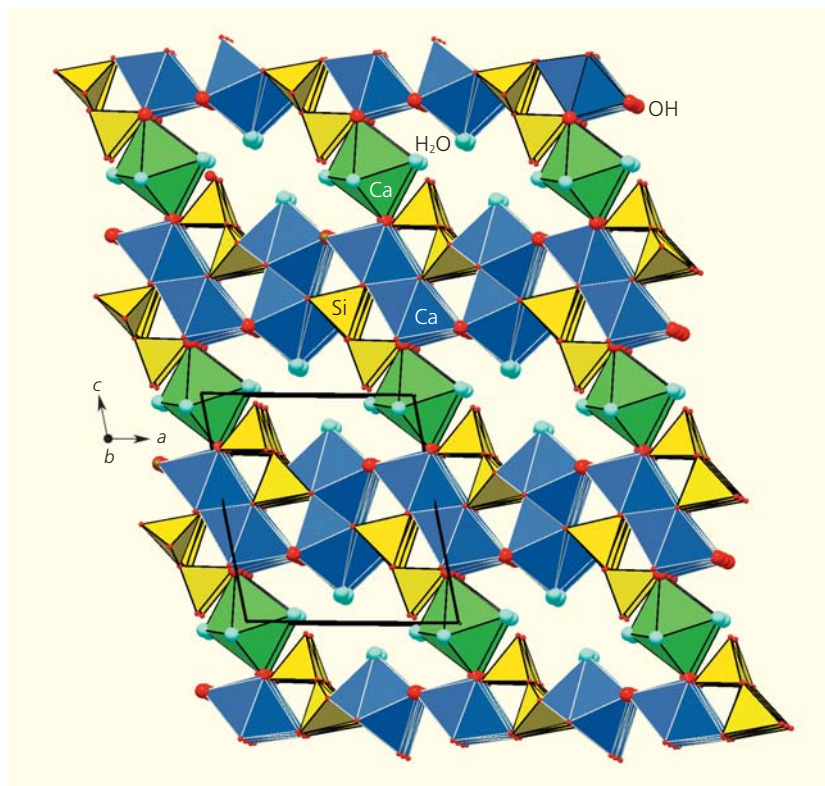


Рис.7. Структура дженнита.

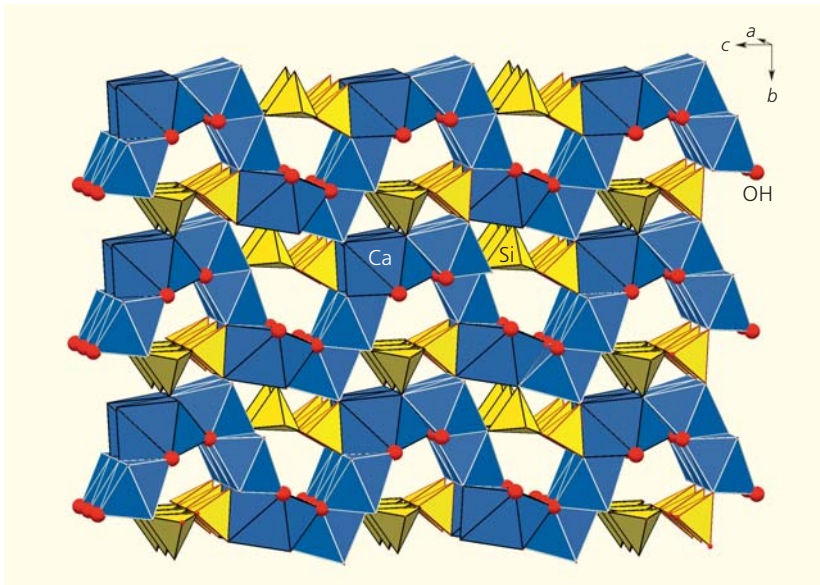


Рис.8. Структура гиллебрандита.

гофрированные слои. Непосредственно соединяясь с соседними слоями, они формируют каркас (более компактный, чем дженнитовый) с каналами вдоль [100]. Слои укрепляются волластонитовыми цепочками, которые размещаются в каналах, и водородными связями OH-групп, расположенных в вершинах Ca-полиэдров и не связанных с Si-тетраэдрами (рис.8). Структура, как и дженнитовая, разупорядочена и описана в рамках OD-теории.

CSH-минералы с лентами из волластонитовых цепочек

В минералах CSH-семейства ленты и слои разного типа построены на основе волластонитовых цепочек. Цементный минерал **ксонотлит**, названный по месту находки в Тетела-де-Ксонотла (Мексика), найден в ассоциации с другими цементными минералами: волластонитом, тоберморитом и розенханитом на контакте обогащенных кальцием пород с вулканическими. Дегидратация ксонотлита с переходом в волластонит происходит при нагревании до 775–800°C. Поскольку ксонотлит стабилен при высоких температурах, его применяют для сохранения влажности цемента и используют в качестве изоляционного материала для защиты от дождя, а также для цементации радиоактивных отходов.

Са-полиэдры (октаэдры и 7-вершинники), соединяясь ребрами, образуют слабо гофрированные слои, которые объединяются лентами $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, состоящими из двух волластонитовых цепочек $[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Последние связываются через вершины мостиковых тетраэдров (рис.9).

Благодаря тому, что тетраэдрическая лента соизмерима с двумя октаэдрами слоя (период повторяемости цепочек — три тетраэдра, что соответствует параметру 7.3 Å), возникают четыре политипа с разными параметрами ячейки и симметрией, которые различаются сдвигами ксонотлитовых лент относительно друг друга [11].

Тоберморит обнаружен в гидротермально измененных карбонатных породах и базальтах в ассоциации с цеолитами, этрингитом, кальцитом и порландитом. Назван он по месту находки близ Тобермори на о.Малл (Шотландия). Этот минерал привлекает повышенное внимание к своей структуре и кристаллохимии благодаря тесной связи с CSH-минералами, которые образуются в процессе гидратации портландцемента. Исследователей интересует и способность тоберморита к катионному обмену, и возможность его применения в качестве катализатора, а также как поглотителя продуктов ядерных реакций.

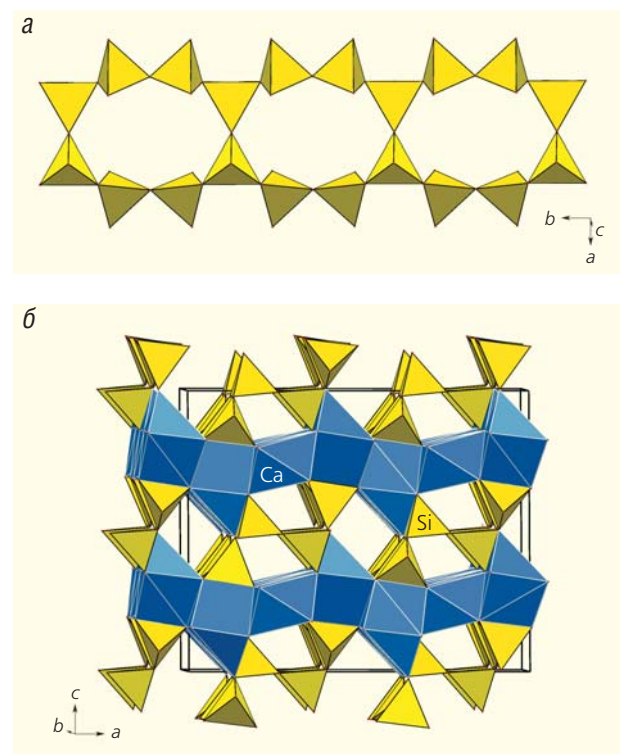


Рис.9. Ксонотлитовая тетраэдрическая лента (а) и структура ксонотлита (б).

Тоберморит образует несколько политипов, которые различаются отношением Ca/Si (0.67, 0.75, 0.83), степенью гидратированности, параметрами ячейки и симметрией. Их номенклатура разработана и предложена [19–23]. Политипы тоберморита найдены в нескольких регионах мира, в том числе и в России (Баженовский рудник на Урале). Некоторые из них имеют свои имена.

Пломбиерит назван по месту находки на месторождении Пломбиерес во Франции. В виде очень мелких кристалликов его встречают и в Калифорнии, и на вулкане Фука. **Ойелит** и редкий триклинный политип **клинотоберморит** тоже обнаружены на вулкане Фука. Описаны также политипы **крестморейт** (crestmoreite) и **риверсидейт** (riversideite) [19].

Большинство политипов образуют очень мелкие кристаллики и имеют диффузные рефлексы.

Исследование их структуры затруднено, и дифракционные эксперименты получены с применением синхротронного излучения. Их структуры разупорядочены и описаны в рамках OD-теории.

Общее в структурах тоберморитов — бесконечные слои из 7-вершинников Ca, параллельные плоскости *ab*. Однако, в отличие от фукалитов, они слабо гофрированы. Кроме того, Ca-слои объединяются в каркас не непосредственно, а через вершины тетраэдров волластонитовых цепочек. Последние, соединяясь друг с другом через мостиковые тетраэдры, образуют ленты, идущие вдоль *b*. Причем два тетраэдра имеют с Ca-полиэдрами общие ребра, а третий (мостиковый) — вершину (рис.10).

В слое из тетраэдрических лент располагаются молекулы воды, которые заполняют крупные каналы с восьмиугольным сечением.

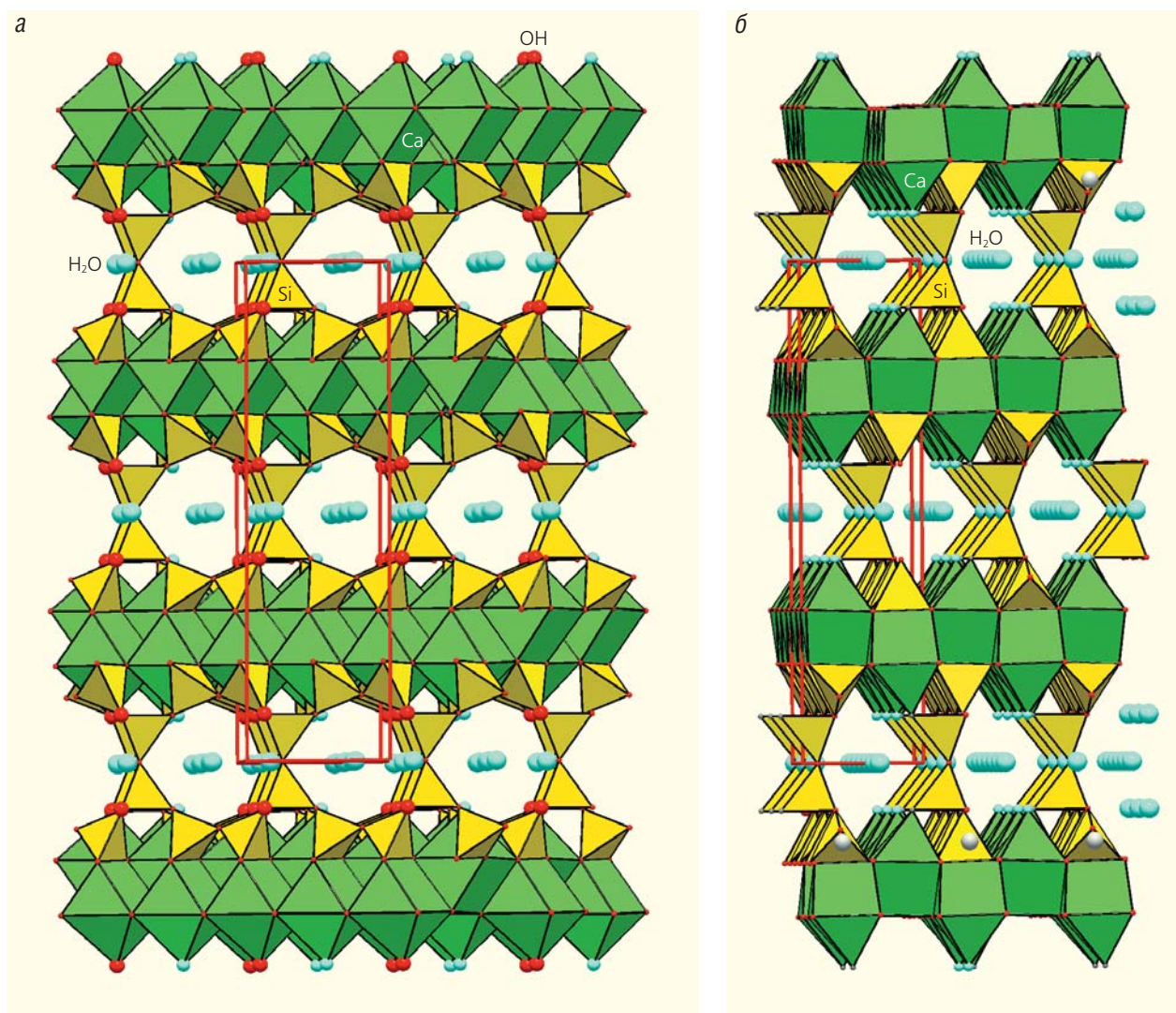


Рис.10. Структура моноклинного тоберморита в проекции на (100) (а) и (010) (б).

CSH-минералы со слоями из волластонитовых цепочек

Слоистые радикалы из кремнекислородных волластонитовых цепочек встречаются в двух минералах CSH-семейства, а в структуре окенита присутствует наряду со слоем еще и лента из двух волластонитовых цепочек.

Окенит вызывает интерес минералогов и кристаллохимиков из-за роли молекул воды в его структуре. При дегидратации он может перейти в безводный волластонит. Впервые окенит в виде волокнистых агрегатов был описан в Гренландии. Назван он в честь немецкого натуралиста Лоренца Окена. Позже его нашли в базальтах и других регионах: близ Бомбея (Индия), в Крестморе (Калифорния), в Скаут-Хилле (Северная Ирландия) и на Фарерских о-вах [15].

Структура минерала состоит из нескольких фрагментов. Тетраэдрические ленты $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ построены из двух волластонитовых цепочек и содержат четырех- и шестичленные кольца Si-тетраэдров, которые ориентированы в противоположные стороны. Ленты отличаются от тоберморитовых и ксонотлитовых тем, что волластонитовые цепочки в них соединяются не через мостиковый тетраэдр, а через диортогруппы (рис.11).

Тетраэдрический слой $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ также построен из волластонитовых цепочек, объединенных в ленты через диортогруппы, но со сдвигом на $1/2$ трансляции, при этом образуются пятичленные кольца. Соединение ленты со следующей цепочкой осуществляется через мостиковые тетраэдры с образованием восьмичленных колец. В результате в слое присутствуют чередующиеся ряды пяти- и восьмичленных колец (рис.12).

Третий фрагмент состоит из двоянных по ребрам колонок Ca-полиэдров. Четвертый — из димеров $[\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ (изолированные группы), которые состоят из двух соединенных ребром полиэдров Ca. Все фрагменты объединяются вершинами Si-тетраэдров, образуя комплексные слои $[\text{Ca}_8(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$. Ca-димеры объединяют громоздкие слои в трехмерную постройку. В этом участвуют и водородные связи молекул воды.

Таким образом, в окените присутствуют не только уникальные тетраэдрические ленты и тетраэдрический слой, но и их сочетания. Кроме того, в нем содержатся два типа октаэдрических фрагментов: двоянные колонки и изолированные димеры Ca-полиэдров (рис.13, см. рис.11, 12).

Некоит — редкий гидросиликат Ca — открыт в Крестморе в 1917 г. Но на основе химического состава и оптических характеристик он был ошибочно описан как окенит. И только в 1956 г. уста-

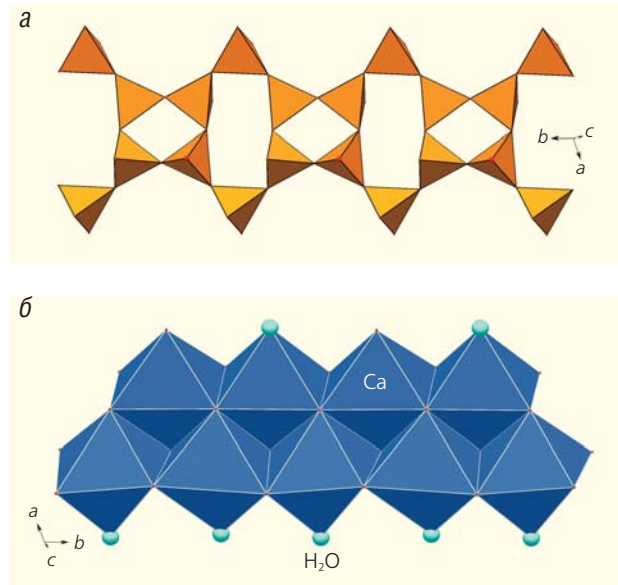


Рис.11. Лента из двух волластонитовых цепочек (а) и двоянные колонки из Ca-октаэдров (б).

новили, что это новый минеральный вид. Назвали его путем перестановки букв в окените [15]. Впоследствии были изучены хорошо ограниченные игольчатые кристаллы некоита длиной до 5 мм, обнаруженные в базальтовых породах Рио-Гранде (Бразилия) в ассоциации с большими прозрачными кристаллами гейландита и апофиллита.

Структурная модель некоита установлена А.Альбени [14]. Минерал представляет собой слоистый силикат, в котором Si-тетраэдры образуют сетки,

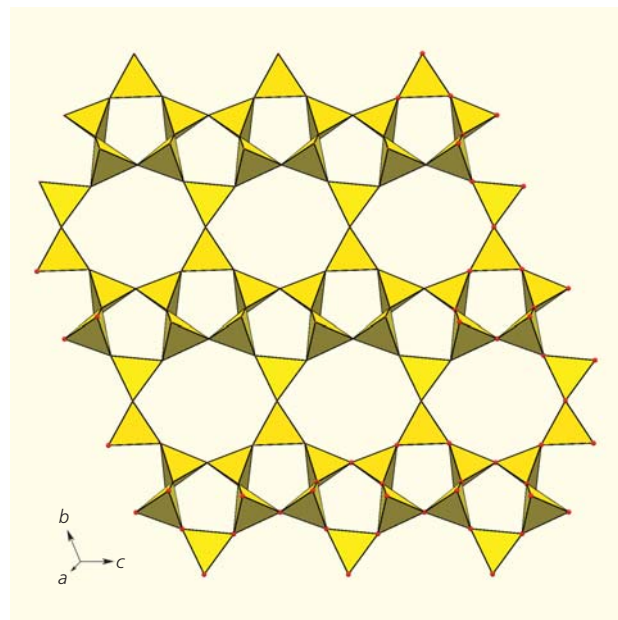


Рис.12. Окенитовый слой из волластонитовых цепочек.

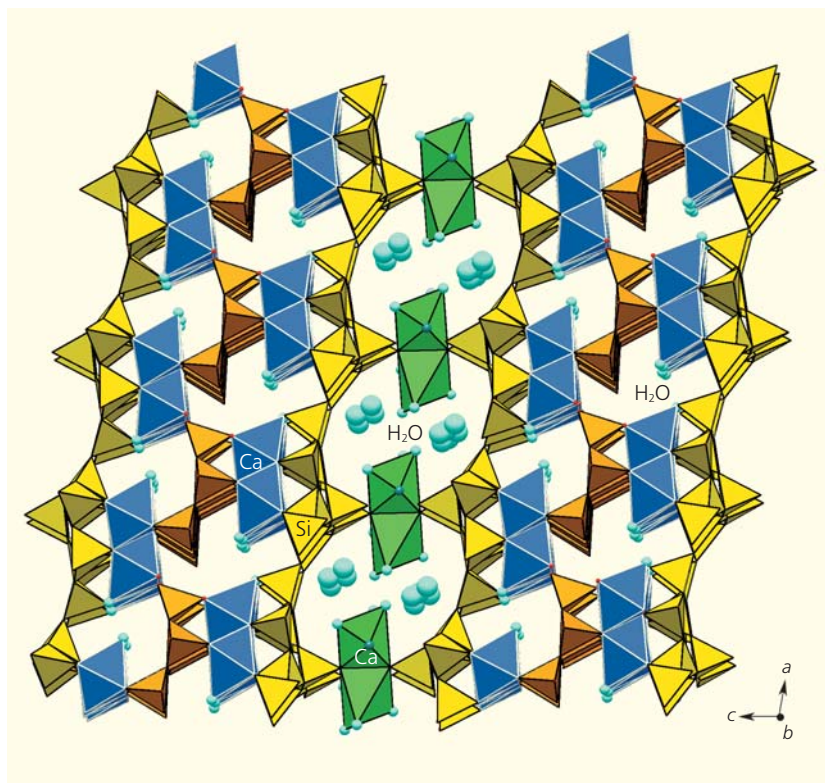


Рис.13. Структура окенита.

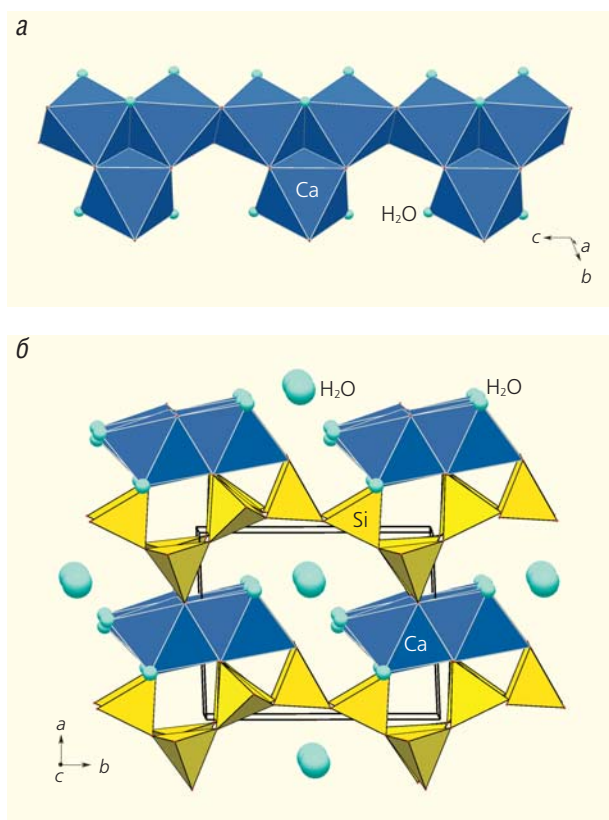


Рис.14. Колонка Ca-полиэдров (а) и структура некоита (б).

аналогичные окенитовым (см. рис.12, 13). Сетки объединяются через колонки, состоящие из тримеров кальциевых полиэдров, которые идут вдоль параметра b . Между колонками располагаются молекулы воды, соединяющие водородными связями соседние колонки и тетраэдрические слои (рис.14).

Таким образом, среди минералов CSH-семейства, содержащих цепочечные и слоистые фрагменты из Ca-полиэдров и Si-тетраэдров, отношение Ca/Si изменяется в пределах 0.5–2.0. Минимальные значения соответствуют окениту (0.5) и некоиту (0.55), а максимальные (2.0) — гиллебрандиту и фукалиту. Эти соотношения определяют тип структуры минералов: присутствие слоев кремнекислородных тетраэдров в первом случае и октаэдрических слоев — во втором. При равном содержании Ca и Si (≈ 1) в тоберморите и ксонотлите наличие октаэдрического слоя уравнивается лентами из Si-тетраэдров, в то время как в дженните сочетание октаэдрического слоя с волластонитовой цепочкой приводит к промежуточному значению Ca/Si = 1.5. В остальных минералах присутствуют октаэдрические и тетраэдрические линейные радикалы разных типов.

Структура фукалита — одна из наиболее сложных в CSH-семействе. В ней комбинируются фрагменты других минералов, в том числе два типа октаэдрических слоев. Особенность фукалита, по сравнению с другими CSH-минералами, — наличие кремнекислородных цепочек батиситового типа двух ориентаций, а также впервые установленная нами их ориентационная разупорядоченность и статистическое распределение по ячейкам кристалла с сохранением минимального периода ячейки: $a = 3.786 \text{ \AA}$. ■

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 гидросиликатов кальция».

Литература / References

1. *Henmi C., Kusachi I., Kawahara A., Henmi K.* Fukalite, a new calcium carbonate silicate hydrate mineral. *Mineral. J. (Japan)*. 1977; 8(7): 374–381.
2. *Грабежев А.И., Гмыра В.Г., Пальгуева Г.В.* Гидроксиллестадитовые метасоматиты из Гумешевского скарново-медно-порфирирового месторождения (Средний Урал). Докл. РАН. 2004; 394(5): 659–661. [*Grabezhev A.I., Gmyra V.G., Palgueva G.V.* Hydroxyllellastadite metasomatites from the Gumeshevsky skarn porphyry copper deposit, Middle Urals. *Doklady Earth Sciences*. 2004; 395(2): 196–198.]
3. *Bonaccorsi E., Merlino S., Taylor H.F.W.* The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*. 2004; 34: 1481–1488.
4. *Расцветова Р.К., Болотина Н.Б., Задов А.Е., Чуканов Н.В.* Кристаллическая структура диморфа фукалита $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_6](\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ из Гумешевского месторождения, Урал. Доклады АН. 2005; 405(4): 524–528. [*Rastvetaeva R.K., Bolotina N.B., Zadov A.E., Chukanov N.V.* Crystal structure of fukalite dimorph $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]\text{CO}_3(\text{OH})_2$ from the Gumeshevsk deposit, the Urals. *Doklady Earth Science*. 2005; 405: 1347–1351. (In Russ.)]
5. *Rastvetaeva R. K.* Crystal Structure of Fukalite as an Example of Si Tetrahedral Chains Disorder. International Conference “Aperiodic 2006”, Zao, Miyagi, Japan. 17–22 September 2006. Book of abstracts. Zao, 2006; 53.
6. *Merlino S., Bonaccorsi E., Grabezhev A.I. et al.* Fukalite: An example of an OD structure with two-dimensional disorder. *American Miner*. 2009; 94: 323–333.
7. *Prewitt C.T.* Refinement of the structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$. *Zeit. Kristallogr*. 1967; 125: 298–316.
8. *Trojer F.J.* The crystal structure of parawollastonite. *Zeit. Kristallogr*. 1968; 127: 291–308.
9. *Gard J.A., Taylor H.F.W.* The crystal structure of foshagite. *Acta Crystallographica*. 1960; 3: 785–793.
10. *Dai Y.S., Post J.E.* Crystal structure of hillebrandite: a natural analogue of calcium silicate hydrate (CSH) phases in Portland cement. *American Mineralogist*. 1995; 80: 841–844.
11. *Hejny C., Armbruster T.* Polytypism in xenonite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$. *Zeit. Kristallogr*. 2001; 216: 396–408.
12. *Hamid S.A.* The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Zeit. Kristallogr*. 1981; 54: 189–198.
13. *Merlino S.* Okenite, $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{46}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$: the first example of a chain and sheet silicate. *American Mineralogist*. 1983; 68: 614–622.
14. *Albeni A., Galli E.* The structure of nekoite, $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a new type of sheet silicate. *American Mineralogist*. 1980; 65: 1270–1276.
15. *Richardson I.G.* The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*. 2008; 38: 137–158.
16. *Андрианов В.И.* AREN-85 — система кристаллографических программ «Рентген» на ЭВМ NORD, SM-4 и ЕС. 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. (In Russ.)]
17. *Расцветова Р.К., Пушаровский Д.Ю., Конев А.А., Евсюнин В.Г.* Кристаллическая структура К-содержащего батисита. Кристаллография. 1997; 42(5): 837–840. [*Rastvetaeva R.K., Pushcharovskii D.Yu., Konev A.A., Evsyunin V.G.* Crystal structure of K-containing batissite. *Crystallography Reports*. 1997; 42: 770–773. (In Russ.)]
18. *Takeuchi Y., Joswig W.* The structure of haradaite and a note on the Si—O bond lengths in silicates. *Mineralogical Journal*. 1967; 5: 98–123.
19. *Taylor H.F.W.* Crestmoreite and riversideite. *Mineral. Mag*. 1953; 30: 155–165.
20. *Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T.* The real structure of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes, and structural relationships. Sample: MDO2 data collected at Pisa. *European Journal of Mineralogy* 2000; 12: 411–429.
21. *Kusachi C., Henmi K.* An ovelite-bearing vein at Fuka, the town of Bitchu, Okayama Prefecture, Japan. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* 1984; 79: 267–275.
22. *Hamid S.A.* The crystal structure of 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot \text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr*. 1981; 154: 189–198.
23. *McConnell J.D.C.* The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite and plombierite. *Mineral. Mag*. 1954; 30: 293–305.

Fukalite and Its Cement Friends

R.K. Rastvetaeva

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

Calcium silicate hydrates (CSH) are widespread in nature and are of particular interest for cement production. Crystalchemical variation of CSH-group representatives results from various Ca/Si ratio and topologically different structural fragments. Ca-polyhedra (octahedra, and 7- or 8-polyhedra) can be combined in columns and layers of different types and linking Si-radicals vary from isolated monomers, single dimers, trimers, and hexamers to linear and layer groups. We have conducted X-ray analyses of cement hydrosilicate fukalite and compare its structure with CSH-group minerals, composed of Si-tetrahedra linear and layer fragments.

Keywords: fukalite, calcium silicate hydrates, cement (CSH) minerals, crystal structure, Ca-polyhedra, Si-tetrahedra.