

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛАРНИТА β - Ca_2SiO_4
И ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДВУХКАЛЬЦИЕВОГО
ОРТОСИЛИКАТА

© 2011 г. Н. А. Ямнова, Н. В. Зубкова, Н. Н. Еремин, А. Е. Задов*, В. М. Газеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: natalia-yamnova@yandex.ru***ООО “НПП Теплохим”, Москва****Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*

Поступила в редакцию 22.03.2009 г.

Определена кристаллическая структура ларнита — природного аналога синтетической β -модификации Ca_2SiO_4 : $a = 5.5051(3)$, $b = 6.7551(3)$, $c = 9.3108(5)$ Å, $\beta = 94.513(4)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$; $R_1 = 0.0532$ для 1071 рефлекса с $I > 2\sigma(I)$. Ларнит обнаружен в скарнированных ксенолитах (Лакарги, Кабардино-Балкария, РФ). Основу структуры минерала составляет гетерополиэдрический глазеритоподобный каркас из связанных друг с другом Ca-полиэдров и изолированных $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров. На основе анализа послойной укладки атомов в структурах ларнита и других полиморфов Ca_2SiO_4 рассмотрены особенности строения и механизмы переходов от высокотемпературных (α , α'_L , α'_H) к низкотемпературным (β , γ) модификациям Ca_2SiO_4 , а также их взаимосвязь с природными глазеритоподобными ортосиликатами мервинитом $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ и бредигитом $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$. Методом атомистических потенциалов рассчитана наиболее вероятная геометрия расположения атомов в гипотетических моделях Ca_2SiO_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Ларнит — природный аналог синтетической β -модификации Ca_2SiO_4 , важной составляющей порландцемента. Данное соединение относится к ряду полиморфных модификаций Ca_2SiO_4 (α , α'_L , α'_H , β , γ) (табл. 1), построенному в порядке уменьшения температур стабильности фаз. Первые четыре модификации связаны обратимыми фазовыми переходами, что объясняется их близостью к структурным типам K, Na-сульфата глазерита (афтиталита) $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ (α -фаза) и производного от него арканита β - $\text{K}_2[\text{SO}_4]$ (α'_L , α'_H -, β -фазы). Низкотемпературная синтетическая γ -модификация [1, 2] и её природный аналог кальциооливин γ - Ca_2SiO_4 [3, 4] относятся к структурному типу оливина.

Структура β - Ca_2SiO_4 , впервые изученная Мидгли [5] для синтетического кристалла, неоднократно уточнялась также для синтетических как монокристалльных [6, 7], так и порошкового [2] образцов. Природный ларнит, образующийся в известковых скарнах в условиях ларнит-мервинитовой фации Коржинского при низком парциальном давлении CO_2 , до сих пор оставался структурно неизученным, что возможно связано с единичными, как правило, проявлениями минерала и обычно тонкодисперсными и незначительными его выделениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Существенно ларнитовые скарнированные карбонатные ксенолиты обнаружены В.М. Газеевым в игнибритах вблизи горы Лакарги в районе верхнекегемской вулканической структуры (горная часть Кабардино-Балкарии, РФ). Ларнит содержится в приконтактных зонах скарна, где образует бесцветные со стекляннм блеском всегда сдвойникованные кристаллы размером до 1 мм, редко до 3 мм. Минеральный состав скарнов очень сложный, из высокотемпературных минералов наиболее распространены: ларнит, спуррит, кальциевые аналоги гумита и хондродита, рондорфит, вадалит и куспидин. Иногда почти мономинеральная мелкокристаллическая ларнитовая порода имеет светло-голубой цвет. Химический состав образцов природного ларнита, определенный на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 со спектрометром Link ISIS (аналитик А.В. Мохов, ИГЕМ РАН): Na_2O 0.06, MgO 0.02, Al_2O_3 0.16, SiO_2 34.63, CaO 64.55, P_2O_5 0.01, сумма 99.42 (мас. %, среднее по восьми анализам), — практически отвечает теоретической формуле Ca_2SiO_4 . Физические свойства исследованного ларнита близки к описанным ранее, небольшие отличия существуют для оптических характеристик минерала: отмечено увеличение значения угла $+2V = 84^\circ$ – 87° по сравнению с литературными данными ($+2V = 62^\circ$ – 74°) для ларнита.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики природных и синтетических полиморфов Ca₂SiO₄

Соединение, формула	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки (a, b, c, Å) (α, β, γ, град)	V (Å ³)	ρ _{выч} (г/см ³)	Литература
α-Ca ₂ SiO ₄ (1545°C)	<i>P6₃/mmc</i> <i>P3̄m1</i>	2 2	5.532 7.327	256.5	2.23	18
α' _H -Ca ₂ SiO ₄ (1250°C)	<i>Pnma</i>	4	6.871 5.601 9.556	367.8	3.07	18
α' _L -Ca ₂ SiO ₄ (1060°C)	<i>Pn2₁a</i>	12	20.527 5.590 9.496	1089.6	3.11	18
Синтетический β-Ca ₂ SiO ₄ (630–680°C)	<i>P2₁/n11</i>	4	6.745 5.502 9.297 94.59	343.9	3.28	6
Ларнит β-Ca ₂ SiO ₄	<i>P2₁/n11</i>	4	6.755 5.505 9.311 94.51	345.2	3.32	Данная работа
Кальциооливин γ-Ca ₂ SiO ₄	<i>Pcnn</i>	4	5.074 6.754 11.211	384.2	2.94	3

Примечание. Ромбические и моноклинные соединения представлены в установках, удобных для сопоставления. В скобках после формул указаны температуры, при которых фазы стабильны.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры кристалла

Химическая формула	Ca ₂ [SiO ₄]
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, <i>P2₁/n</i> , 4
a, Å	5.5051(3)
b, Å	6.7551(3)
c, Å	9.3108(5)
β, град	94.513(4)
V, Å ³	345.17(3)
D _x , г/см ³	3.315
μ, мм ⁻¹	3.500
T, К	293(2)
Размер образца, мм	0.09 × 0.18 × 0.20
Дифрактометр	Xcalibur-S (CCD)
Учет поглощения, T _{min} , T _{max}	По форме кристалла, 0.643, 0.835
θ _{max} , град	32.59
Область h, k, l	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14
Число отражений: измененных/независимых (N ₁), R _{int} /c I > 2σ(I) (N ₂)	10697/1195, 0.0466/1071
Метод уточнения	МНК по F ²
Число уточняемых параметров	65
Весовая схема	1/[σ ² (Fo ²) + (0.0941P) ² + 3.1134P], P = (Fo ² + 2Fc ²)/3
R ₁ , wR ₂ по N ₁	0.0580, 0.1701
R ₁ , wR ₂ по N ₂	0.0532, 0.1680
S	1.144
Δρ _{max} /Δρ _{min} , э/Å ³	2.68/-0.82
Программы	SHELX97 [8]

Для рентгеноструктурного исследования был отобран образец сдвойникового кристалла минерала, для которого получен набор экспериментальных данных. Дальнейшие расчеты проводились с использованием отражений одного из индивидов. Основные кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры ларнита приведены в табл. 2, позиционные и тепловые параметры атомов – в табл. 3. Полученные координаты базисных атомов подтвердили изоструктурность природного ларнита и синтетической β-модификации Ca₂SiO₄. Кристаллографическая информация по исследованной структуре депонирована в банке данных неорганических структур ICSD (депонент № 421708).

ОПИСАНИЕ СТРУКТУР ЛАРНИТА И ПОЛИМОРФОВ Ca₂SiO₄

Основу структуры ларнита, как и остальных модификаций (α, α'_H, α'_L, β, γ) Ca₂SiO₄ составляет гетерополиэдрический глазеритоподобный каркас из связанных друг с другом Ca-полиэдров и

Таблица 3. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые поправки структуры кристалла

Атом	x	y	z	U _{экв}
Ca(1)	0.2207(2)	-0.0024(1)	0.7020(1)	0.0090(3)
Ca(2)	0.2273(2)	0.3426(1)	0.4303(1)	0.0108(3)
Si(1)	0.2328(2)	0.2813(2)	0.0816(1)	0.0070(3)
O(1)	0.2828(7)	0.5121(5)	0.0600(4)	0.0106(7)
O(2)	0.0212(7)	0.2481(5)	0.1919(4)	0.0114(7)
O(3)	0.4867(6)	0.1683(5)	0.1381(4)	0.0110(7)
O(4)	0.1561(7)	0.1712(5)	-0.0725(4)	0.0112(7)

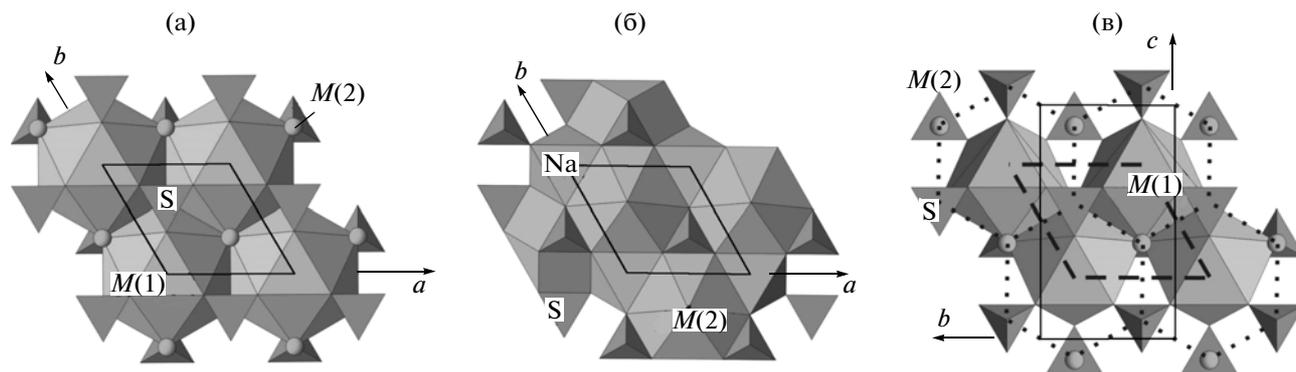


Рис. 1. Фрагменты (слои) структуры афтиталита (глазерита) $K_3Na[SO_4]_2$ в проекции на плоскость (0001): слой из $M(1)$ -икосаэдров и SO_4 -тетраэдров (а); слой из $M(2)$ -десятивершинников, SO_4 -тетраэдров и $M(1')$ -октаэдров (б); зигзагообразные ленты из $M(1)$ -девятивершинников в проекции на плоскость (100) структуры арканита β - K_2SO_4 (в). Точками обозначены контуры икосаэдров исходной структуры глазерита, штриховыми линиями – его элементарная ячейка. Сплошным контуром выделена элементарная ячейка арканита.

изолированных $[SiO_4]$ -тетраэдров. В гетерополиэдрическом каркасе глазерита выделяются слои из К-двенадцативершинников (икосаэдров) с центрами в позиции $M(1)$, окруженных шестеркой $[SO_4]$ -тетраэдров, жестко связанных по вертикальным ребрам с тремя икосаэдрами (рис. 1а). Другой более объемный слой (рис. 1б) образован связанными по общим треугольным граням с К-икосаэдрами Na-октаэдрами с центрами в позиции $M(1')$ и К-десятивершинниками с центрами в позиции $M(2)$. Переход от глазеритовой структуры к арканитовой сопровождается, как показано в [9], поворотом исходной глазеритовой ячейки вокруг оси 2_1 , введенной вместо оси 3 в начало координат. В полученной структуре внутри выделенной глазеритовой ячейки расположение атомов сохраняется, а в удвоенной по объему ромбической ячейке часть атомов кислорода смещена на полтрансляции вдоль $[100]$, что приводит к изменению формы $M(1)$ -икосаэдров и $M(1')$ -октаэдров, которые становятся девятивершинниками, при этом $M(1)$ -икосаэдрические слои трансформируются в ленты из M -полиэдров (рис. 1в). Расположенные на двух уровнях по оси a ленты связаны по общим O-вершинам и ребрам в каркас. Координация $M(2)$ -атомов при указанной перестройке остается неизменной, меняется лишь ориентация гексагональных пирамид $M(2)$ -десятивершинников. Также меняется ориентация части SO_4 -тетраэдров вокруг $M(1)$ -полиэдров.

Анализ особенностей строения полиморфов Ca_2SiO_4 [10] показал, что структуры высокотемпературных фаз данного ряда являются Ca- и Si-аналогами глазерита и арканита, отличаясь от них смещением и расщеплением большинства атомных позиций. Такое искажение исходных структур приводит к сосуществованию “альтернативных” моделей в структурах высокотемпературных

α - и α'_H -модификаций (в структуре α'_H - Ca_2SiO_4 два домена с пр. гр. $Pn2_1a$ связаны зеркальной плоскостью симметрии $m_{\perp b}$), а в α'_L -модификации – к утроению одного из параметров. Одновременно с этим происходит отдаление части O-вершин от центрального катиона Ca в M -позициях и изменение характера связи Ca-полиэдров в структурах. В структуре метастабильной β -модификации наибольшее искажение исходной структуры арканита приводит к понижению симметрии соединения до моноклинной. Кристаллы синтетических β -модификаций Ca_2SiO_4 [6, 7], как и исследованные в настоящей работе природные образцы ларнита, сдвойникованы по плоскости (100), соответствующей при определенной установке осей элементарной ячейки зеркальной плоскости симметрии, связывающей два “альтернативных” домена в структуре α'_H - Ca_2SiO_4 .

В структуре исследованного ларнита (рис. 2) и его синтетических аналогов расположение атомов сходно со структурой каждого из доменов α'_H - Ca_2SiO_4 . Атомы Ca в позиции $M(1)$ окружены восемью лигандами (величины расстояний катион–анион находятся в пределах от 2.38 до 2.66 Å, среднее значение – 2.50 Å), шесть из которых расположены в вершинах октаэдра, а две – апикальные вершины двух Si-тетраэдров, – в экваториальной плоскости. Апикальная вершина третьего тетраэдра, входящая в координацию $M(1)$ -катиона в структуре арканита (рис. 1в), в структуре ларнита так же, как и в структурах ромбических полиморфов, отдалена от центрального катиона ~ на 3.5 Å. Это приводит к изменению способа связи $M(1)$ -полиэдров: в структурах ромбических полиморфов ленты из $M(1)$ -восьмивершинников связаны в каркас, а в структуре ларнита аналогичные полиэдры объединены в параллельные (101)

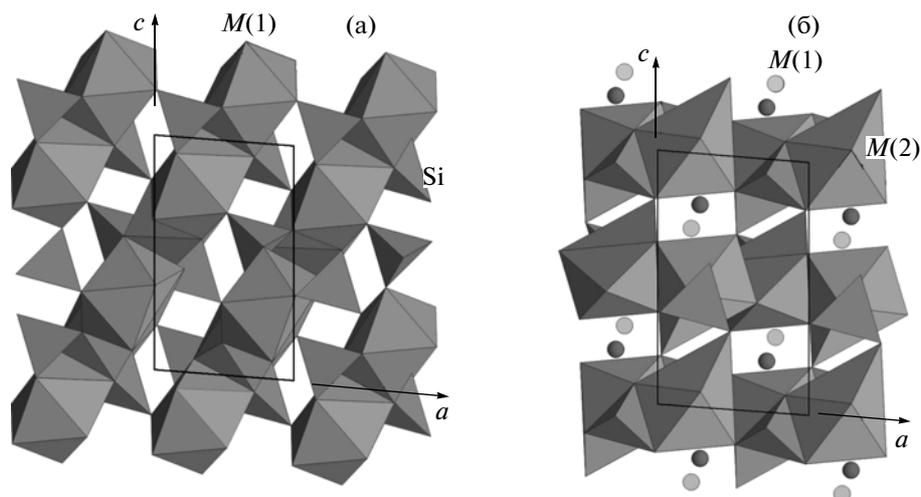


Рис. 2. Структура ларнита $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ в проекции на плоскость (010): слои из $M(1)$ -восьмивершинников (а); каркас из $M(2)$ -семивершинников (б). Кружки — атомы Са в позиции $M(1)$ на уровнях $y \sim 0$ (светлые) и $y \sim 0.5$ (темные).

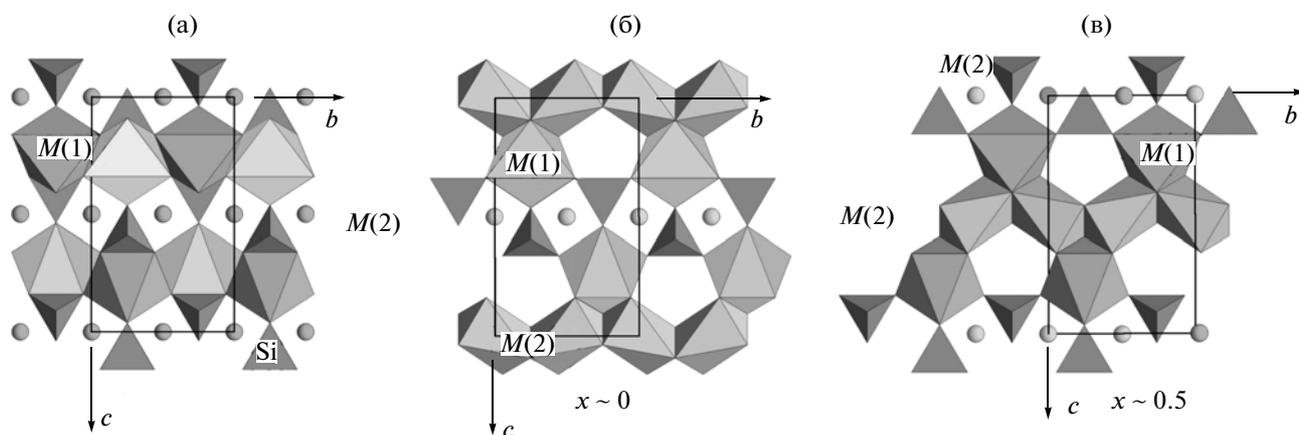


Рис. 3. Фрагменты структуры кальциооливина $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ в проекции на плоскость (100): стенки из $M(1)$ -октаэдров (а); оливиновые ленты из $M(2)$ -октаэдров с зубцами из $M(1)$ -октаэдров на уровнях $x \sim 0$ (б) и $x \sim 0.5$ (в).

“диагональные” слои (рис. 2а). Кроме того, смещение атомов в структуре природного ларнита и синтетической β -модификации приводит к уменьшению до семи числа ближайших соседей вокруг Са в позиции $M(2)$ (минимальное и максимальное значения расстояний катион–анион равны соответственно 2.23 и 2.88 Å, среднее значение — 2.51 Å). Зигзагообразные колонки из $M(2)$ -семивершинников, вытянутые вдоль оси a и связанные между собой через общие О-вершины в ажурный каркас (рис. 2б), “прошивают” слои из $M(1)$ -восьмивершинников. Изменение способа объединения M -полиэдров сопровождается разворотом Si-тетраэдров, при этом расстояния Si–О остаются в стандартных пределах и равны 1.60–1.64 Å (среднее — 1.63 Å).

При переходе от β - к γ -модификации Ca_2SiO_4 происходит существенная перестройка структу-

ры, сопровождающаяся как изменением в расположении атомов Са с одновременным уменьшением числа ближайших лигандов вокруг них, так и смещением и разворотом части Si-тетраэдров. В структуре $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ связанные винтовыми осями второго порядка атомы Са в позиции $M(1)$ расположены вдоль оси a элементарной ячейки практически друг под другом (на расстоянии в 3.5 Å, приблизительно равном $1/2Ta$) и, как уже отмечалось, центрируют восьмивершинники, связанные в параллельные (101) слои. В структуре $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ эти же пары (расстояние между ними равно ~ 4.3 Å) смещены друг относительно друга на половину трансляции вдоль двух осей (a и b) и центрируют октаэдры, связанные в параллельные (001) ажурные стенки (рис. 3а), в которых в шахматном порядке чередуются пустые и заполненные октаэдры. Атомы Са в $M(2)$ -позициях также

центрируют октаэдры, объединенные в оливиноподобные ленты, которые вытянуты вдоль оси b элементарной ячейки и расположены на двух уровнях по осям a и c (рис. 3б, 3в). В структурах ромбических полиморфов и β - Ca_2SiO_4 центральный $M(1)$ -катион окружают шесть Si-тетраэдров, центры которых расположены тройками на двух уровнях (приблизительно $+1/4$ и $-1/4$) по оси a относительно позиции $M(1)$. В структуре кальцооливина γ - Ca_2SiO_4 $M(1)$ -октаэдр связан по вершинам только с пятью Si-тетраэдрами, три из которых имеют центры, расположенные приблизительно на одном уровне с $M(1)$ -позицией, а два – смещенные на $+1/2T_a$ и $-1/2T_a$, причем с одним $M(1)$ -октаэдр связан по общему ребру, а с другим – по вершине. В результате каждый Si-тетраэдр в структуре γ - Ca_2SiO_4 делит три горизонтальных ребра с двумя $M(2)$ -октаэдрами и одним $M(1)$ -октаэдром, а вертикальные ребра Si-тетраэдров остаются свободными.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ СООТНОШЕНИЙ В ПОЛИМОРФНОМ РЯДУ Ca_2SiO_4

Исследование механизмов переходов от высокотемпературных к низкотемпературным модификациям Ca_2SiO_4 , проведенное в [10] на основе анализа послойной укладки атомов, в настоящей работе дополнено данными по ларниту и результатами моделирования гипотетических фаз. В структуре собственно глазерита (афтита) и глазеритоподобной α -модификации Ca_2SiO_4

(только для модели с пр. гр. $P\bar{3}m1$ ¹) параллельно плоскости (0001) можно выделить два типа гетерогенных плотно упакованных (ПУ) слоев, образованных совместно атомами О и К(Са). Первый тип (слой I на уровне $z \sim 0$) состоит из атомов О (апикальные вершины тетраэдров) и К(Са) в позиции $M(1)$, второй тип (слои II и III на уровнях $z \sim 1/3$ и $z \sim 2/3$ соответственно) – из атомов О (вершины в горизонтальных основаниях тетраэдров и октаэдров) и К(Са) в позиции $M(2)$ (рис. 4а). В идеальной ПУ шары следующего слоя должны располагаться в лунках предыдущего. В структуре глазерита деформация ПУ связана с тем, что треугольники из атомов О в последующих слоях повернуты вокруг осей 3 на угол $\sim 30^\circ$ против часовой стрелки на уровне $z \sim 1/3$ (слой II) и в противоположном направлении – на уровне $z \sim 2/3$ (слой III). В результате в новых слоях образуются вакансии, заполненные атомами К (центры десятивершинников в $M(2)$ -позиции), которые располагаются над или под атомами кислорода слоя

I , нарушая ПУ всей структуры. В [11, 12] отмечено, что такой разворот кислородных троек слоев II (или III) относительно слоя I приводит к более плотному заполнению пространства по сравнению с классическими гомогенными упаковками. Относительно друг друга слои II и III расположены по принципу ПУ с образованием октаэдрических “пустот”, занятых в структуре глазерита и его Са- и Si-аналога катионами Na(Са) в позиции $M(1')$. Тетраэдрические “пустоты”, заполненные атомами S(Si), образуются между слоями I и II (с центрами на уровне $z \sim 0.2$) и слоями III и I (с центрами на уровне $z \sim 0.8$). При этом тетраэдры одного уровня ориентированы одинаково, а тетраэдры соседних уровней имеют противоположную вдоль оси z ориентацию. В структуре ромбического арканита β - K_2SO_4 и его Са- и Si-аналогов атомы К(Са) в позиции $M(1)$ и О(1) (апикальные вершины тетраэдров), расположенные на уровнях по $x \sim 0$ и $\sim 1/2$, связаны в ленты, а на уровнях по $x \sim 1/4$ и $\sim 3/4$ атомы К(Са) в позиции $M(2)$ и атомы О (основания тетраэдров и октаэдров) образуют гетерогенные ПУ-слои, подобные слоям II и III глазерита (рис. 4б). Тетраэдрические “пустоты” формируются между О-атомами слоя II (или III) и О-атомами лент на уровнях $x \sim 0$ (или $\sim 1/2$), причем тетраэдры одного уровня имеют противоположную ориентацию апикальных вершин. Тройки атомов О слоев II и III составляют первую (октаэдрическую) координационную сферу вокруг атомов К(Са) в позиции $M(1)$ на уровнях по $x \sim 0$ и $\sim 1/2$ (в структуре арканита до девятивершинника данный полиэдр достраивается тремя атомами кислорода тех же уровней).

При переходе β -фазы в оливиноподобную γ -модификацию гетерогенные слои II и III структуры β - Ca_2SiO_4 преобразуются в гомогенные ПУ-слои (рис. 4в) из атомов О на уровнях по оси $x \sim 0.2-0.3$ и $\sim 0.7-0.8$. При этом связанные центры инверсии пары атомов Са ($M(2)$ -позиции) гетерогенных слоев структуры β - Ca_2SiO_4 смещаются в точки (позиции центров) с координатами (0,0,0; 0,1/2,0) и (1/2,0,1/2; 1/2,1/2,1/2), а освободившиеся вакансии занимают атомы О – апикальные вершины из расположенных в структуре β - Ca_2SiO_4 лент на уровнях по $x \sim 0$ и $\sim 1/2$. Таким образом, в гомогенных ПУ-слоях γ - Ca_2SiO_4 образуются тройки из атомов О – основания M -октаэдров и Si-тетраэдров с апикальными вершинами, расположенными в соседних слоях. В результате формируется структура, в которой атомы О расположены по закону двухслойной гексагональной ПУ, атомы Са центрируют 1/2 октаэдрических, а атомы Si – 1/8 тетраэдрических пустот, образующихся между двумя ПУ-слоями.

При переходе от высокотемпературных к низкотемпературным полиморфным модификациям Ca_2SiO_4 происходит деформация гетерогенных

¹ В структуре с пр. гр. $P6_3/mmc$ “глазеритовая” укладка атомов нарушается из-за присутствия альтернативных тетраэдров и десятивершинников.

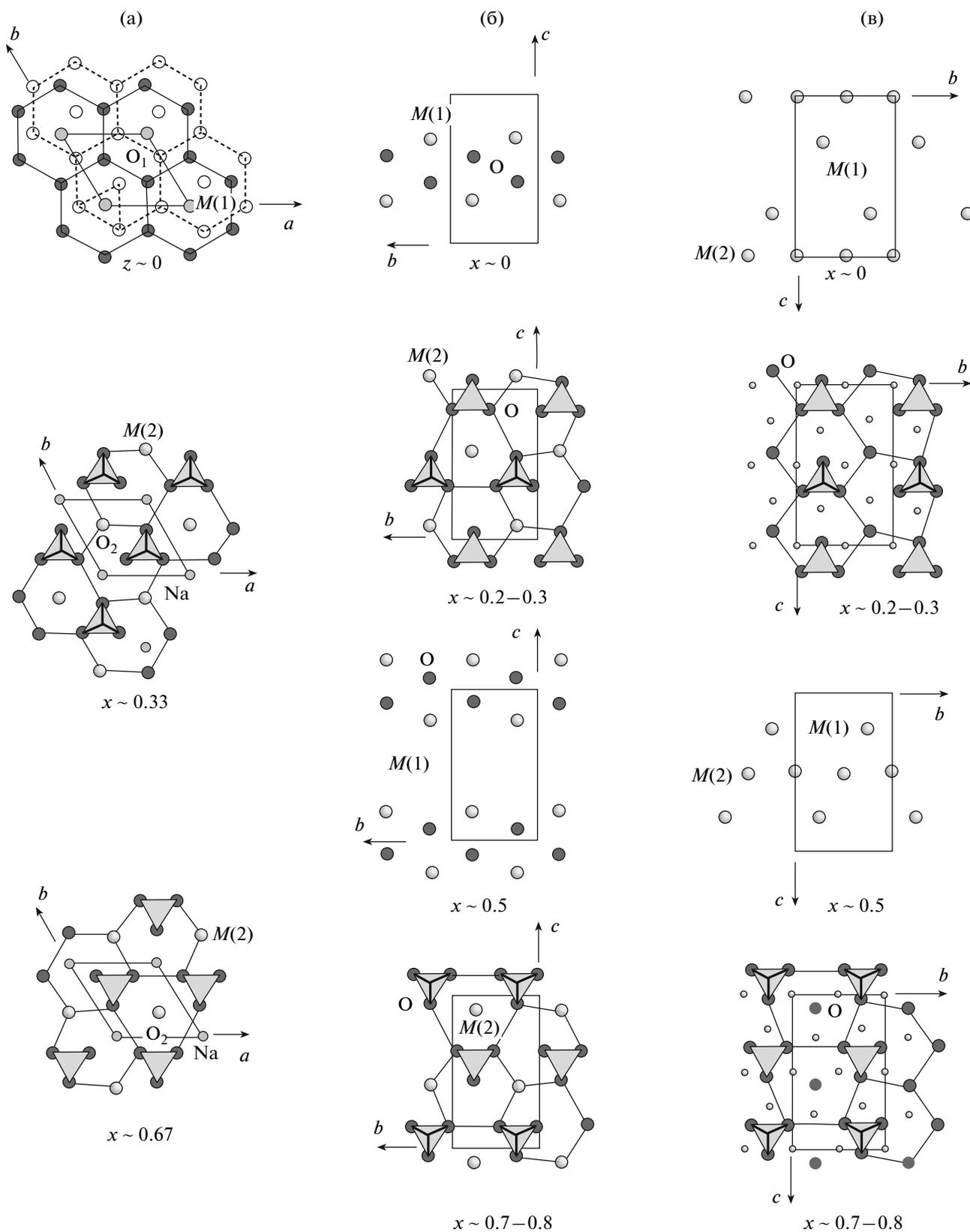


Рис. 4. Плотнупакованные слои из атомов в структурах: глазерита $K_3Na[SO_4]_2$ (а); арканита $\beta-K_2SO_4$, ромбических α'_H - и α'_L -модификаций и ларнита $\beta-Ca_2SiO_4$ (б); кальциооливина $\gamma-Ca_2SiO_4$ (в). Малыми кружками показаны центры октаэдрических пустот.

Таблица 4. Значения сумм валентных усилий (ΣV_{ij}) на анионах в структуре ларнита и синтетической модификации β - Ca_2SiO_4

O(1) $2M(1) + M(2) + \text{Si}$	O(2) $2M(1) + 2M(2) + \text{Si}$	O(3) $2M(1) + 2M(2) + \text{Si}$	O(4) $2M(1) + 2M(2) + \text{Si}$	Литература
1.985	1.965	1.944	1.883	6
2.025	1.961	1.948	1.954	2
1.865	1.939	1.926	2.030	7
1.988	1.958	1.929	1.894	Данная работа

ПУ-слоев: различия в высотах по оси x (Δx) атомов O, образующих горизонтальные основания тетраэдров, составляют для α - Ca_2SiO_4 $\Delta x = 0$; для α'_H - Ca_2SiO_4 -0.48 \AA ; для природного ларнита и β - Ca_2SiO_4 -0.54 \AA ; в структуре кальциооливина и синтетической γ - Ca_2SiO_4 $\Delta x = 0.03 \text{ \AA}$. Данная деформация сопровождается разворотом Si-тетраэдров, уменьшением числа ближайших лигандов вокруг M-катионов и расстояний катион–анион, а также количества общих ребер M(1)-полиэдров и Si-тетраэдров с одной стороны, и M(1)- и M(2)-полиэдров – с другой. В метастабильной β -модификации Ca_2SiO_4 – переходной форме между структурным типом глазерита и оливина – размеры M-полиэдров наименьшие, а степень деформации ПУ-слоев и разворот Si-тетраэдров наибольшие по сравнению с остальными высокотемпературными полиморфами Ca_2SiO_4 .

Отличием ларнита β - Ca_2SiO_4 также является легкость вступления его в химическую реакцию с водой при температурах даже несколько ниже 0°C , что может быть связано с небольшим нарушением локального баланса валентностей на части анионов. Значения сумм валентных усилий на анионах, рассчитанные с учетом расстояний катион–анион [13], указывают на небольшой избыток отрицательного заряда (табл. 4). В структуре кальциооливина γ - Ca_2SiO_4 , который способен интенсивно реагировать с водой при $T > 200^\circ\text{C}$ согласно [14], подобного нарушения нет: значения сумм валентных усилий (ΣV_{ij}) на анионах, занимающих близкие к ларниту кристаллохимические позиции, равны 2.056, 2.054 и 1.982 (рассчитаны по данным из [3]). В структуре же ларнита создаются возможности для быстро протекающей атаки гидроксильными участками с избыточным отрицательным зарядом и её перестройки с целью компенсации дисбаланса локального заряда. Возможно, эти же факторы облегчают и реакцию ларнита с галогенами. Реакция ларнита с водой – одна из важнейших реакций портландцемента, имеющая исключительно важное практическое значение. Именно высокая скорость реакции ларнита с водой и большой объём гидратных новообразований определяют прочность цементно-

го камня, чего ни кальциооливин, ни бредигит, ни мервинит не обеспечивают.

Метастабильность β - Ca_2SiO_4 также подтверждается результатами структурного моделирования возможных гипотетических фаз Ca_2SiO_4 . При расчетах, проведенных методом атомистических потенциалов [15], в качестве тестируемых были взяты три модели полиморфов Ca_2SiO_4 : α'_H - Ca_2SiO_4 , β - Ca_2SiO_4 и γ - Ca_2SiO_4 . Полученные гипотетические модели α'_H - Ca_2SiO_4 и γ - Ca_2SiO_4 отличаются от заданных незначительно, причем наиболее выгодной является оливиноподобная γ -модификация с минимальным значением структурной энергии ($E_{\text{стр}}$) и оптимизированными параметрами элементарной ячейки, близкими к исходным (табл. 5). Моноклинная β -модификация в процессе энергетической оптимизации трансформируется в ромбическую фазу, основу структуры которой составляют ленты из M(1)-октаэдров (рис. 5а), вытянутые вдоль оси a элементарной ячейки и расположенные на двух уровнях по осям b и c (рис. 5б). Атомы Ca в позиции M(2) центрируют октаэдры, связанные между собой в стенки, а с октаэдрами первого типа – в каркас. С M(1)-октаэдрами Si-тетраэдры объединены по вершинам, а с M(2)-октаэдрами – по общим ребрам. В результате создается плотная структура, в которой также нарушен локальный баланс валентностей на анионах: значения сумм валентных усилий (ΣV_{ij}), равные 2.17–2.19, указывают на некоторый избыток положительного заряда.

Таблица 5. Результаты энергетической оптимизации возможных гипотетических фаз Ca_2SiO_4

Соединение, формула	Структурная энергия $E_{\text{стр}}$, эВ	Оптимизированные параметры элементарной ячейки ($a, b, c, \text{ \AA}$) (α, β, γ , град)
α'_H - Ca_2SiO_4	-204.60	6.698 5.409 9.883 90.00 90.00 90.00
Ларнит β - Ca_2SiO_4	-204.53	6.796 5.776 9.196 90.00 90.00 90.00
Кальциооливин γ - Ca_2SiO_4	-204.68	5.106 6.658 11.300 90.00 90.00 90.00

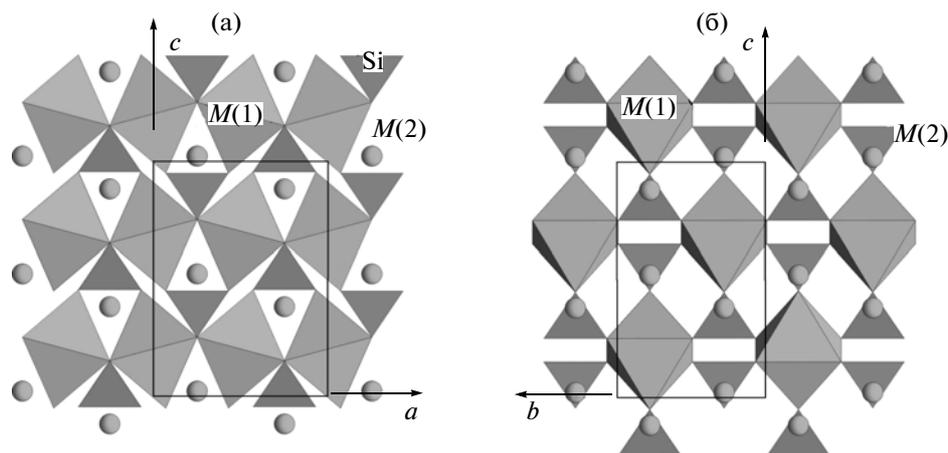


Рис. 5. Структура ромбической гипотетической модификации Ca_2SiO_4 в проекциях на плоскость: (010) (а) и (100) (б).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГЛАЗЕРИТОПОДОБНЫХ МОДИФИКАЦИЙ Ca_2SiO_4

В геологических объектах для ларнита $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и кальциооливина $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ возможна ассоциация с бредигитом $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$ [16], в свою очередь для бредигита – с мервинитом $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ [17]. Близость оптических и морфологических характеристик, а также сопоставимость размеров элементарных ячеек определяется структурным родством этих минералов.

Сравнительный кристаллохимический анализ мервинита, бредигита и полиморфов Ca_2SiO_4 [10] показал, что мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ ($a = 13.254$, $b = 5.293$, $c = 9.328$ Å, $\beta = 91.90^\circ$, пр. гр. $P2_1/a$, $Z = 4$) является Ca-, Mg- и Si-искаженным аналогом афтиталита (глазерита) $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ или природным, также искаженным, Ca- и Mg-аналогом высокотемпературной $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (ее модели с пр. гр. $P\bar{3}m1$), в структуре которой атомы Ca в позиции $M(1')$ замещены на Mg. Отличие структур мервинита и глазерита заключается в небольших смещениях атомов и развороте Si-тетраэдров. С этим связано понижение симметрии минерала до моноклинной и удвоение параметра a . В структуре мервинита аналогичные глазеритовым гетерогенные ПУ-слои сформированы из атомов O и атомов Ca в позиции $M(1)$, а октаэдрические “пустоты”, образующиеся между слоями, заполнены атомами Mg в позиции $M(1')$.

Структура бредигита $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$ ($a = 6.739$, $b = 10.909$, $c = 18.340$ Å, пр. гр. $Pn2n$, $Z = 2$) представляет собой сложную комбинацию структурных моделей как глазерита, так и ромбического арканита. Послойная укладка атомов в структуре бредигита сближает минерал с ромбическими и моноклинными полиморфами Ca_2SiO_4 : так же, как

и в этих структурах, атомы Ca в позициях $M(1)$ и атомы O (апикальные вершины тетраэдров) образуют ленты, а атомы Ca в позициях $M(2)$ и O (основания тетраэдров и октаэдров) – гетерогенные ПУ-слои. Между указанными слоями образуются центрированные атомами Mg в позициях $M(1')$ октаэдрические “пустоты” и заполненные атомами Si тетраэдрические “пустоты”, причем чередование “полярных” тетраэдров одного уровня в структуре бредигита иное, чем в структурах ромбических и моноклинного полиморфов Ca_2SiO_4 .

Чисто кальциевые природные аналоги высокотемпературных (α , α'_H и α'_L) модификаций Ca_2SiO_4 пока неизвестны, вероятнее всего, такие соединения удастся встретить в закалочных условиях. Это можно объяснить особенностями их строения: для указанных модификаций с обоими типами укладки ПУ-слоев характерен значительный разброс расстояний между атомами Ca и O в слое, что связано с меньшей по сравнению с K соразмерностью их ионных радиусов (r), необходимой для образования гетерогенных слоев: $r = 1.00$ Å для $^{61}\text{Ca}^{2+}$, $r = 1.40$ Å для $^{61}\text{O}^{2-}$, $r = 1.38$ Å для $^{61}\text{K}^+$. В структуре глазерита расстояния между ближайшими соседями в слое I равны 3.29 Å (K–O) и 3.31 Å (O–O). В структуре высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ наблюдаются большие колебания расстояний между соседними атомами слоя I : 2.60–3.53 Å (Ca–O) и 1.03–3.54 Å (O–O), вследствие статистического заполнения атомами O трех близко расположенных позиций. Такая структура может быть устойчивой в условиях, когда амплитуды тепловых колебаний атомов велики, что возможно только при высоких температурах. Этим же объясняется и наличие расщепленных позиций атомов в их структурах: в этой связи модель α -модификации (пр. гр. $P6_3/mmc$), использованная Мумми и соавторами [18], при уточнении структуры, представляется наиболее

вероятной. При замещении Na на Ca в “глазеритовой” $M(1)$ -позиции в структуре α - Ca_2SiO_4 объем октаэдрических “пустот” оказывается недостаточен для относительно крупного ($r^{[6]}\text{Ca}^{2+} = 1.00 \text{ \AA}$) катиона, в структуре же природного мервинита аналогичная позиция заполнена Mg ($r^{[6]}\text{Mg}^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$), который действует как стабилизатор, в присутствии которого реализуется устойчивое при обычных условиях соединение. Магний, центрируя октаэдрические “пустоты”, образуемые между гетерогенными ПУ-слоями в структуре бредигита, также выполняет роль стабилизатора при образовании соединения, по метрическим характеристикам и симметрии наиболее близкого к высокотемпературной α'_H - Ca_2SiO_4 . Замещение Ca на Mg в центрах октаэдрических “пустот” в структурах мервинита и бредигита также сопровождается деформацией гетерогенных ПУ-слоев: различия в высотах по оси x (Δx) атомов O, образующих горизонтальные основания тетраэдров, составляют 0.93 \AA для мервинита и 1.15 \AA для бредигита. Такое отклонение вызывает разворот Si-тетраэдров, что характерно и при переходе от α - к β - и от β - к γ -модификации Ca_2SiO_4 (предыдущий раздел).

Отмеченное выше несоответствие радиуса катиона размеру октаэдрической пустоты гексагональной плотнейшей упаковки при фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$ приводит к сильной деформации (вытянутости вдоль осей b и c) Ca-полиэдров. Данная деформация является причиной часто наблюдаемого явления растрескивания кристаллов β - Ca_2SiO_4 при охлаждении (в технологии силикатов известного как “пыление ларнита”) и увеличения значений параметров (b и c) элементарной ячейки кальциооливина γ - Ca_2SiO_4 по сравнению с соответствующими параметрами остальных полиморфов Ca_2SiO_4 . Сокращение перпендикулярного плоскости ПУ-слоев параметра a кальциооливина γ - Ca_2SiO_4 (табл. 1) связано с особенностями послойной укладки атомов: в структуре γ - Ca_2SiO_4 центры тетраэдрических и октаэдрических пустот расположены приблизительно на одном уровне по оси a , а в структурах других модификаций – смещены приблизительно на $1/4Ta$.

Структурное родство полиморфов Ca_2SiO_4 определяет сопоставимость размеров их элементарных ячеек, а также отмеченный в [14] топотактический характер (т.е. с сохранением определенной кристаллографической ориентации исходного материала) образования продуктов фазовых превращений Ca_2SiO_4 . Такое родство в свою очередь связано с тем, что все рассмотренные соединения, включая мервинит и бредигит, можно построить из одинаковых блоков-модулей – псевдогексагональных “глазеритовых” протоячеек состава $^{[12]}M(1)^{[6]}M(1')^{[10]}M(2)_2[TO_4]_2$ с близкими к

глазериту параметрами ($a \sim b \sim 5.5 \text{ \AA}$, $c \sim 6.8 \text{ \AA}$, $\alpha \sim \beta \sim 90^\circ$, $\gamma \sim 120^\circ$) и расположением атомов. Каждая из описанных выше структур (рис. 6) отличается способом сочленения соседних блоков, с чем связано различие в размерах и симметрии их элементарных ячеек. В структуре глазерита $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$, высокотемпературной модификации α - Ca_2SiO_4 (пр. гр. $P\bar{3}m1$) и мервинита $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ (рис. 6а) отдельные блоки связаны трансляциями, исключая в последнем случае незначительное смещение атомов в соседних по оси a протоячейках. В структурах ромбического арканита β - K_2SO_4 и его силикатных Ca-аналогов (высокотемпературные модификации α'_H - Ca_2SiO_4 и α'_L - Ca_2SiO_4) (рис. 6б) соседние “глазеритовые” блоки связаны отражением в плоскости $a \perp z$, а в структуре β - Ca_2SiO_4 (рис. 6в) – поворотом вокруг винтовой оси второго порядка 2_x . Структуру кальциооливина (γ - Ca_2SiO_4) можно рассматривать как производную от структуры глазерита, в которой соседние по оси c глазеритоподобные блоки связаны отражением в клиноплоскости $n \perp z$, т.е. смещены друг относительно друга на $1/2Ta$ и $1/2Tb$, а в выделенной “глазеритовой” протоячейке $M(1)$ -атомы и Si-тетраэдры (без учета различий в x -координатах) расположены так же, как и в структуре глазерита (рис. 6г). Структуру бредигита $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$ можно построить из “глазеритовых” протоячеек при условии расположения в ее вершинах атомов одного сорта. Внутри блоков атомы расположены так же, как и в структуре афтиталита (глазерита), а понижение симметрии и одновременное увеличение параметров элементарной ячейки бредигита определяется, прежде всего, характером укладки выделенных ячеек, а также замещением Ca на Mg и смещением атомов.

Во всех описанных случаях “глазеритовые” блоки связаны элементами симметрии пространственных групп, которым подчиняется расположение атомов всей структуры. В структуре бредигита в объединении “глазеритовых” блоков принимают участие и дополнительные элементы псевдосимметрии. Характерная для полиморфов Ca_2SiO_4 топотаксия обусловлена близостью размеров и симметрии “глазеритовых” блоков (в выделенной “глазеритовой” протоячейке каждого соединения из элементов симметрии глазерита сохраняются центры инверсии), а также одинаковой ориентацией отдельных блоков в их структурах. Наличие в структурах описанных соединений близких по симметрии и составу строительных “глазеритовых” модулей-блоков объясняет, с одной стороны, обратимость фазовых переходов между полиморфами Ca_2SiO_4 , а с другой, – часто встречаемые ассоциации минералов данного ряда.

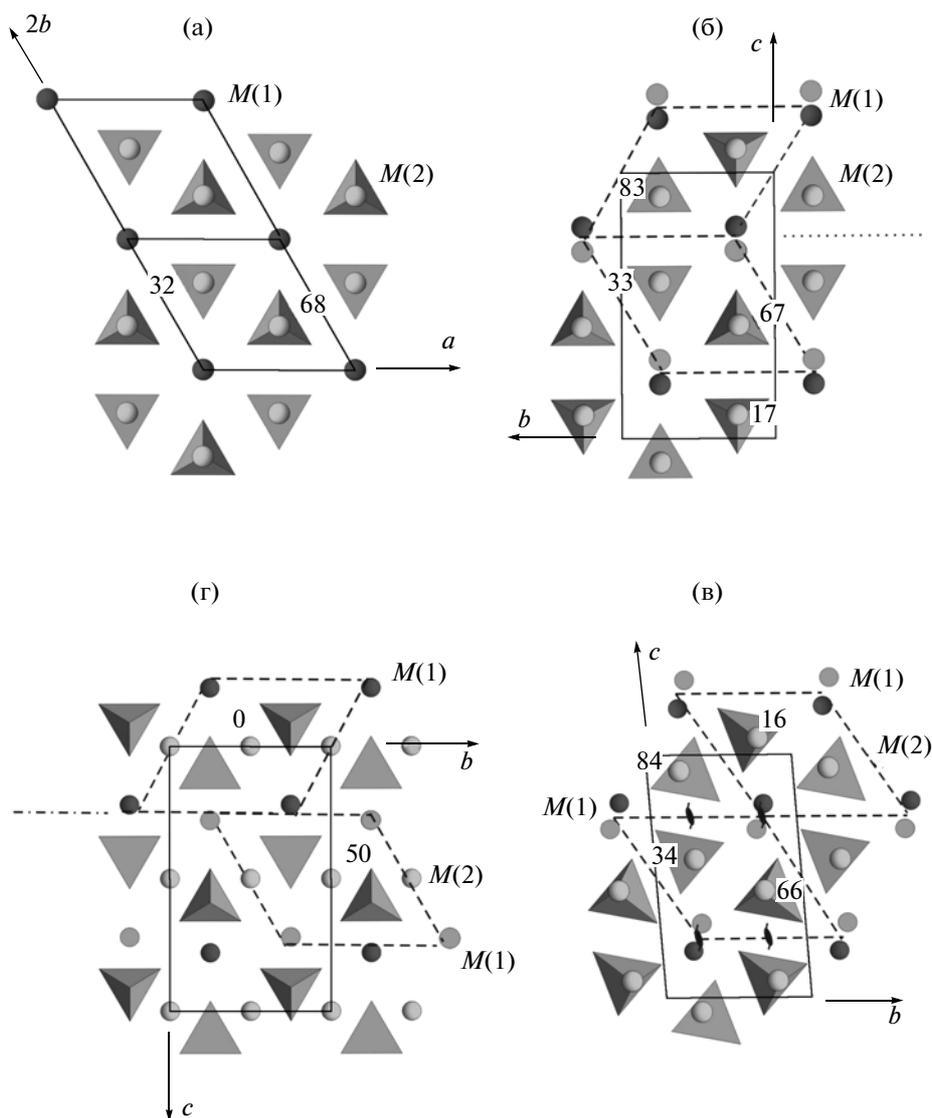


Рис. 6. Идеализированные проекции структур: глазерита $K_3Na[SO_4]_2$ и мервинита $Ca_3Mg[SiO_4]_2$ (а); арканита $\beta-K_2SO_4$, $\alpha'_H-Ca_2SiO_4$ и $\alpha'_L-Ca_2SiO_4$ (б); ларнита $\beta-Ca_2SiO_4$ (в); кальциооливина $\gamma-Ca_2SiO_4$ (г). Кружки – атомы К(Са) в позициях $M(1)$ на уровнях $z(x) \sim 0$ (светлые), $z(x) \sim 0.5$ (темные) и в позициях $M(2)$ на уровнях по осям $z(x)$, обозначенных цифрами. Пунктиром выделены исходные “глазеритовые” протоячейки, связанные трансляциями (а) и элементами симметрии (б–г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное впервые рентгеноструктурное исследование природного ларнита подтвердило его принадлежность к полиморфному ряду Ca_2SiO_4 и изоструктурность с изученными ранее синтетическими образцами β -модификации Ca_2SiO_4 . Особенности строения ларнита и высокотемпературных полиморфов (α , α'_L , α'_H) Ca_2SiO_4 , а также механизмы фазовых переходов в данном ряду аналогичны фазовым соотношениям афтиталит (глазерит)–арканит. Переход от высокотемпературных α -, α'_L -, и α'_H -модификаций к метастабильной β -модификации сопровождается

уменьшением размеров координационной сферы вокруг Са в $M(1)$ - и $M(2)$ -позициях и числа обобществленных ребер полиэдров, что приводит к уменьшению плотности структуры. Ларнит $\beta-Ca_2SiO_4$ – сильно искаженный аналог ромбического арканита, в структуре которого наблюдается максимальная степень деформации гетерогенных ПУ-слоев, является переходной формой к структурному типу оливина, построенному на основе гомогенных ПУ-слоев. Это объясняет метастабильность $\beta-Ca_2SiO_4$, которая подтверждается результатами структурного моделирования возможных гипотетических фаз Ca_2SiO_4 , а также от-

сутствием несдвойникованных образцов кристаллов для природного ларнита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith D.N., Majumbar A., Ordway F.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 767.
2. *Mumme W.G., Hill R.J., Bushnell G.W., Segnit E.R.* // Neues Jahrb. Mineral. Abhandlungen. 1995. B. 169(1). S. 35.
3. *Гобечия Е.Р., Ямнова Н.А., Задов А.Е., Газеев В.М.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 437.
4. *Задов А.Е., Газеев В.М., Перцев Н.Н. и др.* // Докл. РАН. Геохимия. А. 2008. Т. 423. № 9. С. 1431.
5. *Midgley C.M.* // Acta Cryst. 1952. V. 5. P. 307.
6. *Jost K.H., Ziemer B., Seydel R.* // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 1696.
7. *Catti M., Gazzoni G., Ivaldi G.* // Acta Cryst. C. 1983. V. 39. P. 29.
8. *Sheldrick G.M.* SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
9. *Егоров-Тисменко Ю.К., Соколова Е.В., Смирнова Н.Л., Ямнова Н.А.* // Минерал. журн. 1984. Т. 6. № 6. С. 3.
10. *Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Гобечия Е.Р. и др.* // Новые данные о минералах. М.: ООО "Альтум", 2008. Вып. 43. С. 64.
11. *Moore P.B.* // Neues Mineral. Abhandlungen. 1976. B. 127. № 2. S. 187.
12. *Moore P.B.* // Bull. Mineral. 1981. V. 104. № 4. P. 536.
13. *Brese N.E., O'Keeffe M.* // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
14. *Тейлор Х.Ф.В.* Химия цемента / Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.
15. *Еремин Н.Н., Урусов В.С.* // Проблемы кристаллологии. М.: ГЕОС, 2009. Вып. 6. С. 31.
16. *Moore P. B., Araki T.* // Am. Mineral. 1976. V. 61. P. 74.
17. *Moore P.B., Araki T.* // Am. Mineral. 1973. V. 57. P. 1355.
18. *Mumme W.G., Cranswick L., Chakoumakos B.* // Neues Mineral. Abhandlungen. 1996. B. 170(2). S. 171.