

УДК 548.736.6

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ БЕЗВОДНОГО ДВУХКАЛЬЦИЕВОГО ОРТОСИЛИКАТА

Н.А. Ямнова, Ю.К. Егоров-Тисменко, Е.П. Гобечия

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, natalia-yamnova@yandex.ru

А.Е. Задов

ООО «НПП Теплохим», Москва, AEZadov@yandex.ru

В.М. Газев

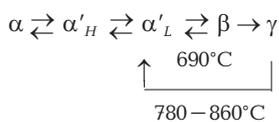
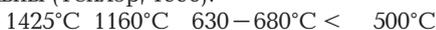
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

В статье представлены новые данные о полиморфных модификациях ( $\alpha$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . С позиций модулярной теории и теории плотнейших упаковок проведен анализ особенностей строения и механизмов фазовых переходов между полиморфами  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  во взаимосвязи с модификациями К-На-сульфата афтиталита (глазерита)  $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ . Для рассмотренных модификаций  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и родственных им природных «глазеритоподобных» силикатных минералов бредигита  $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$  и мервинита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ , а также для изученного авторами природного кальцио-оливина ( $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) выявлен основной строительный модуль  $^{12}\text{M}(1)^{6}\text{M}(1)^{10}\text{M}(2)_2[\text{TO}_4]_2$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ;  $\text{T} = \text{S}, \text{Si}$ ). Наличие в структурах описанных соединений близких по симметрии и составу строительных «глазеритовых» модулей-блоков объясняет, с одной стороны, топотактический характер и обратимость фазовых переходов между полиморфами  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , с другой — часто встречаемые ассоциации минералов данного ряда.

В статье 5 таблиц, 15 рисунков, в списке литературы 26 наименований.

Ключевые слова: ортосиликат кальция, новый минерал, полиморфные модификации, фазовые переходы.

Изученный авторами минерал кальцио-оливин ( $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )<sup>1</sup> (Задов и др., 2008; Гобечия и др., 2008) относится к ряду полиморфных модификаций  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\alpha$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), построенному в порядке уменьшения температур, при которых данные фазы стабильны (Тейлор, 1996):



Обратимость переходов между первыми четырьмя модификациями объясняется их близостью к структурному типу К-На-сульфата афтиталита (глазерита)  $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ . Среди «глазеритоподобных» сульфатов известны высокотемпературные и низкотемпературные модификации, также связанные фазовыми переходами. Принадлежность к одному структурному типу предполагает сходство структурных механизмов преобразований между полиморфами афтиталита (глазерита), с одной стороны, и двухкальциевого ортосиликата — с другой. Однако в работах по кристаллохимии полиморфов  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (например Eysel & Hahn, 1970; Barbier & Hyde, 1985; Ильинец и Бикбау, 1990) указанная выше аналогия не проводится, несмотря на упоминания об их родственности структурному типу глазерита. Кроме того, данные работы опирают-

ся на неоднозначные в ряде случаев результаты исследований монокристаллов твердых растворов  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  — структурных аналогов высокотемпературных модификаций  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , в составе которых содержатся примесные катионы Sr и Ba, использованные в качестве стабилизаторов (наряду с добавками  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$ ) для получения качественных монокристаллов.

В настоящей работе проведен анализ особенностей строения и механизмов фазовых переходов между полиморфами  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  прежде всего во взаимосвязи с модификациями афтиталита (глазерита) и преимущественно с использованием результатов уточнения структур чисто кальциевых соединений методом Ритвельда на основе порошковой дифрактометрии: высокотемпературной с использованием нейтронного излучения (Mumme *et al.*, 1996) и при обычных условиях с использованием рентгеновского излучения, выполненной авторами данной работы (Гобечия и др., 2008). Обзор также дополнен сравнительной характеристикой структур бредигита  $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$  и мервинита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$  — природных «глазеритоподобных» силикатных минералов, родственных синтетическим модификациям двухкальциевого ортосиликата (табл. 1).

Представленный кристаллохимический анализ стал последним анализом, подготов-

<sup>1</sup> Минеральный вид утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (CNMNC) ММА 6 сентября 2007 г.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики некоторых природных и синтетических глазерито-подобных соединений

| Соединение, формула  | Параметры элементарной ячейки (Å, град) |        |        | Пр. гр.                   | Z  | V(Å <sup>3</sup> ) | ρ <sub>выч</sub> (г/см <sup>3</sup> ) | Источник                    |
|--|---|--------|--------|---------------------------|----|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
|  | a                                       | b      | c      |                           |    |                    |                                       |                             |
|  | α                                       | β      | γ      |                           |    |                    |                                       |                             |
| Афтитацит (глазерит)<br>K <sub>3</sub> Na[SO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> | 5.680                                   | 7.309  |        | $\bar{P}3m1$              | 1  | 204.2              | 2.66                                  | Okada & Ossaka, 1980        |
| α-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (700°C)                                 | 5.947                                   | 8.375  |        | <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> | 2  | 433.9              | 2.63                                  | Miyake <i>et al.</i> , 1980 |
| Арканит β-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                 | 7.476                                   | 5.763  | 10.071 | <i>Pnma</i>               | 4  | 194.2              | 2.91                                  | McGinnety, 1972             |
| α-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (1545°C)                              | 5.532                                   | 7.327  |        | <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> | 2  | 256.5              | 2.23                                  | Mumme <i>et al.</i> , 1996  |
|  |   |        |        | $\bar{P}3m1$              | 2  |                    |                                       |                             |
| α' <sub>II</sub> -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (1250°C)              | 6.871                                   | 5.601  | 9.556  | <i>Pnma</i>               | 4  | 367.8              | 3.07                                  | Mumme <i>et al.</i> , 1996  |
| α' <sub>I</sub> -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (1060°C)               | 20.527                                  | 5.590  | 9.496  | <i>Pn2<sub>1</sub>a</i>   | 12 | 1089.6             | 3.11                                  | Mumme <i>et al.</i> , 1996  |
| Ларнит   | 6.745                                   | 5.502  | 9.297  | <i>P2<sub>1</sub>/n11</i> | 4  | 343.9              | 3.28                                  | Jost <i>et al.</i> , 1977   |
| β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (630–680°C)                           | 94.59                                   |        |        |                           |    |                    |                                       |                             |
| Кальцио-оливин γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                        | 5.074                                   | 6.754  | 11.211 | <i>Pcmm</i>               | 4  | 384.2              | 2.94                                  | Гобечия и др., 2008         |
| Мервинит Ca <sub>3</sub> Mg[SiO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>              | 13.254                                  | 5.293  | 9.328  | <i>P12<sub>1</sub>/a1</i> | 4  | 1348.3             | 3.27                                  | Moore & Araki, 1973         |
|  |   | 91.90  |        |                           |    |                    |                                       |                             |
| Бредингит Ca <sub>7</sub> Mg[SiO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub>             | 6.739                                   | 10.909 | 18.340 | <i>Pn2n</i>               | 2  | 654.0              | 3.29                                  | Moore & Araki, 1976         |

Примечания. 1. Ромбические и моноклинные соединения представлены в установках, удобных для сопоставления. 2. В скобках после формул указаны температуры, при которых фазы стабильны

ленным с участием доцента кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ Юрия Клавдиевича Егорова-Тисменко (1938 – 2007), известного педагога и ученого, внесшего большой вклад в развитие кристаллографии, кристаллохимии и структурной минералогии. Данную работу авторы посвящают его памяти.

### Афтитацит (глазерит) и его полиморфы

К структурному типу афтитацита (глазерита) K<sub>3</sub>Na[SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> относится большое число природных и синтетических сульфатов, фосфатов, силикатов, германатов, арсенатов и других соединений, структуры которых характеризуются определенным расположением атомов. В рамках пространственной группы (пр. гр.) *P3m1* крупные катионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> занимают правильные системы точек с симметрией  $\bar{3}m$  в позициях M(1) и M(1') с координатами (0, 0, 0); (0, 0, 1/2) и на осях 3-го порядка в позиции M(2) (1/3, 2/3, z), на которых также расположены центральные катионы (S<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, Ge<sup>4+</sup>) и апикальные O-вершины тетраэдров. Кислородные вершины треугольных оснований тетраэдров локализованы в плоскостях симметрии m с координатами (x, -x, z).

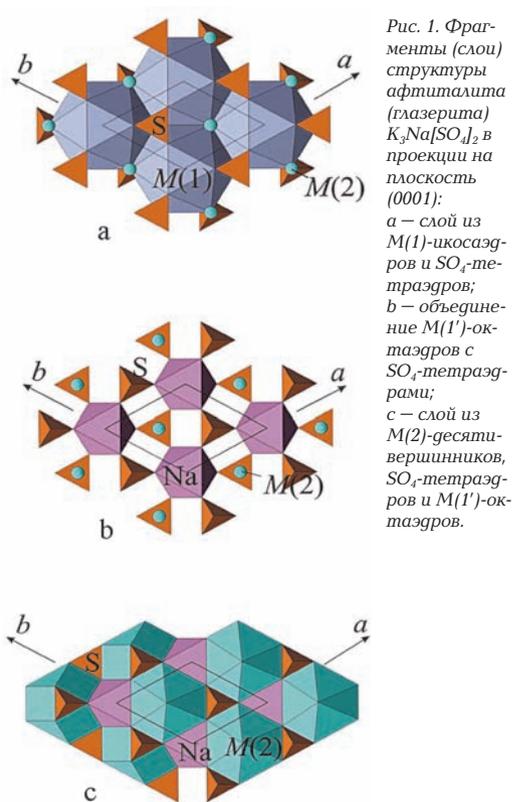


Рис. 1. Фрагменты (слои) структуры афтитацита (глазерита) K<sub>3</sub>Na[SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> в проекции на плоскость (0001): a – слой из M(1)-икосаэдров и SO<sub>4</sub>-тетраэдров; b – объединение M(1')-октаэдров с SO<sub>4</sub>-тетраэдрами; c – слой из M(2)-гексавершинников, SO<sub>4</sub>-тетраэдров и M(1')-октаэдров.

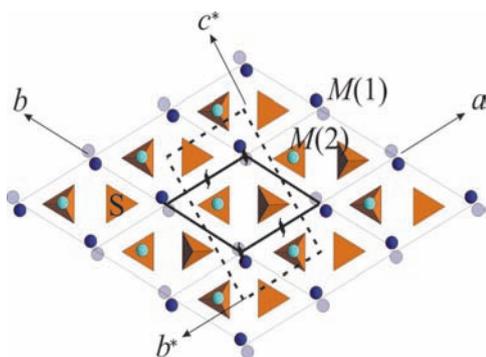


Рис. 2. Взаимосвязь элементарных ячеек афтиталита (глазерита)  $K_3Na[SO_4]_2$  (выделена жирными сплошными линиями) и арканита  $\beta-K_2SO_4$  (пунктирными).

Структура афтиталита (глазерита)  $K_3Na[SO_4]_2$  (Bellanca, 1943; Mooge, 1976; Okada & Osaka, 1980) представляет собой достаточно плотный каркас из крупных К-полиэдров и Na-октаэдров, в пустотах которого расположены изолированные  $[SO_4]$ -тетраэдры. В каркасе можно выделить два типа параллельных (0001) слоев. Первый («толщиной» по  $z$  от -0.2 до +0.2) образован связанными по общим ребрам искаженными центросимметричными К-икосаэдрами с центрами в позициях  $M(1)$ , связанными по общим горизонтальным ребрам. К этому же слою относятся и шестерка  $[SO_4]$ -тетраэдров, окружающих  $M(1)$ -икосаэдр, причем каждое из трех вертикальных ребер тетраэдров является общим с соседним  $M(1)$ -полиэдром, а апикальная вершина — общей для трех  $M(1)$ -полиэдров слоя (рис. 1а). Первую координационную сферу вокруг  $M(1)$ -атомов на расстояниях 2.909 Å образуют шесть атомов О, расположенные в вершинах двух противоположных треугольных граней икосаэдра, перпендикулярных оси 3-го порядка и образующие вытянутый вдоль оси  $c$  октаэдр. Вторая образована шестью апикальными вершинами S-тетраэдров, расположенными в экваториальной плоскости икосаэдра на расстоянии 3.288 Å. Другой, более объемный слой («толщиной» по  $z$  от 0.2 до 0.8) составлен Na-октаэдрами (рис. 1б) с центрами в позициях  $M(1')$ , имеющими общие треугольные грани с  $M(1)$ -икосаэдрами и сочлененными с ними через общие грани К-десятивершинниками с центрами в позициях  $M(2)$  (рис. 1с). Каждый из двух приходящихся на элементарную ячейку и связанных между собой центрами инверсии  $M(2)$ -полиэдров представляет собой половину архимедова кубооктаэдра, прикрытую (вместо второй

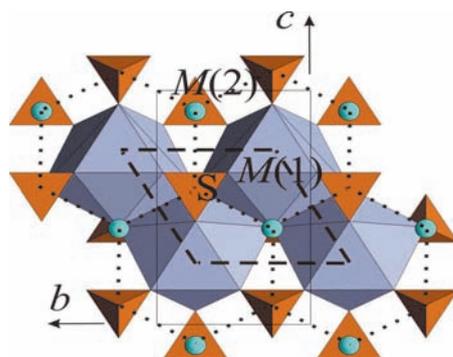


Рис. 3. Зигзагообразные ленты из  $M(1)$ -десятивершинников в проекции на плоскость (100) структуры арканита  $\beta-K_2SO_4$ . Точками обозначены контуры икосаэдров исходной структуры глазерита, штриховыми линиями — его элементарная ячейка. Сплошным контуром выделена элементарная ячейка арканита.

половины) гексагональной пирамидой. Шесть лигандов из десяти вокруг  $M(2)$ -атома расположены в плоскости (0001) на расстояниях 2.854 Å, три лиганда, составляющие общую с  $SO_4$ -тетраэдром грань, удалены на 3.112 Å, противоположный этой грани десятый лиганд — вершина гексагональной пирамиды — отстоит от центрального атома на 2.547 Å. Этот атом О(1), являясь апикальной вершиной трансляционного по оси с тетраэдра, локализован в плоскости экваториального сечения  $M(1)$ -икосаэдра. Таким образом, второй, более объемный слой структуры глазерита составлен из  $M(1')$ -октаэдров и  $M(2)$ -десятивершинников, вершины гексагональных пирамид которых «внедрены» в выше- и нижележащие икосаэдрические слои. Комбинация из центрального Na-октаэдра с шестью окружающими его  $[SO_4]$ -тетраэдрами, образно названного П.Б. Муром (Mooge, 1973) «вертушкой», является основным фрагментом родственных глазериту структур (рис. 1б). Нижняя тройка ( $z \sim 0.2$ ) тетраэдров «вертушки» является общей с верхней тройкой первого «икосаэдрического» слоя, а верхняя ( $z \sim 0.8$ ) — с нижней тройкой трансляционно идентичного ему по оси  $c$  слоя.

К структурному типу афтиталита (глазерита) относятся две модификации сульфата К: низкотемпературная  $\beta-K_2SO_4$  (аналог минерала арканита) (McGinnety, 1972) и высокотемпературная синтетическая  $\alpha-K_2SO_4$  (Miyake *et al.*, 1980). В работе Егорова-Тисменко и соавторов (Егоров-Тисменко и др., 1984) показано, что структуру  $\beta-K_2SO_4$  можно получить поворотом исходной глазеритовой ячейки (рис. 2) вокруг оси  $2_1$ , введенной вместо оси 3 в начало координат. Такое преобразование приводит к исчезновению трансляции вдоль горизонтальной оси и появлению

нового вектора, равного длинной диагонали элементарной ячейки глазерита и перпендикулярного сохранившемуся трансляционному вектору глазерита вдоль оси  $x$ . Матрица перехода от глазеритовой к арканитовой элементарной ячейке:  $(001/\bar{1}00/120)$ . Кроме этого, вместо горизонтальных осей 2-го порядка и центров инверсии, расположенных на боковых гранях  $(01\bar{1}0)$  элементарной ячейки глазерита, появляются апофемальные плоскости с как результат взаимодействия вводимых осей  $2_1(z)$  с оставшимися от глазеритовой пространственной группы (пр. гр.)  $P3m1$  зеркальными плоскостями симметрии  $m$ , перпендикулярными оси  $b$  элементарной ячейки  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ . В новой ромбической ячейке вектор скольжения плоскости  $c$  оказывается направленным вдоль координатной оси  $x$ , что меняет наименование этой плоскости на  $a$ . Оставшаяся половина центров инверсии пр. гр. глазерита сохраняется в ромбической пр. гр.  $Pnma$   $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ , а их взаимодействие с вводимыми осями  $2_1$  объясняет появление перпендикулярной этим осям клиноплоскости  $n$ , локализованной между центрами инверсии вдоль вертикальной оси  $a$  новой ячейки. В структуре  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  внутри выделенной глазеритовой ячейки атомы расположены так же, как и в структуре глазерита. В удвоенной по объему ромбической ячейке атомы O занимают не две, как в структуре глазерита, а три правильные системы точек. Два сорта атомов O, расположенные на плоскостях  $m_{1y}$ , имеют две степени свободы, что позволяет им «сдвинуться» с глазеритовых позиций, ликвидировав тем самым оси 3-го порядка. Кроме того, отражение глазеритовой ячейки в апофемальной плоскости  $c$  смещает атомы кислорода O(1) — апикальные вершины S-тетраэдров, расположенные в экваториальной плоскости M(1)-икосаэдра, на  $1/2 Ta$  (координата  $x$  структуры  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ). Это отражается на форме координационных полиэдров вокруг M(1)- и M(1')-катионов. Три из шести атомов кислорода гексагонального сечения M(1)-икосаэдров ( $12 - 3 = 9$ ) переходят в координационную сферу M(1')-катионов ( $6 + 3 = 9$ ), формируя таким образом одинаковые полиэдры, связанные на двух уровнях по оси  $a$  винтовой осью второго порядка ( $2_1$ ). При этом сплошные M(1)-икосаэдрические слои и M(1')-октаэдры другого слоя трансформируются в структуре  $\beta$ -модификации в зигзагообразные ленты из M(1)- и M(1')-девятивершинников (рис. 3), вытянутые вдоль оси  $b$  ромбической ячейки и расположенные на двух уровнях по оси  $a$ . В результате формируется менее плотный каркас из M(1)-девяти-

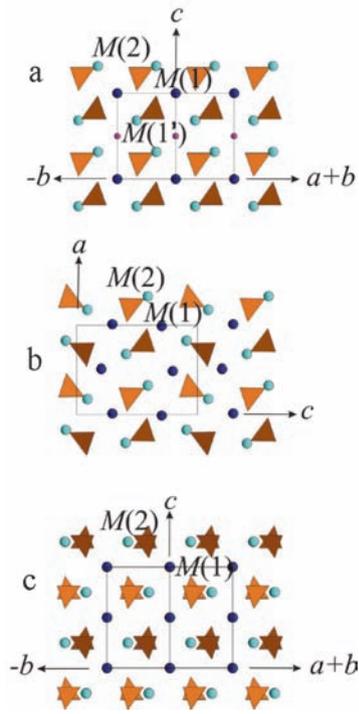


Рис.4. Проекция структур:  $a$  — афталита (глазерита)  $\text{K}_2\text{NaSO}_4$  на плоскость  $(12\bar{1}0)$ ;  $b$  — арканита  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  — на  $(100)$ ;  $c$  — высокотемпературной модификации  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  — на  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . Атомы в позициях M(1), M(1') и M(2) показаны кружками. Треугольники — тетраэдры вокруг атомов S.

вершинников, M(2)-полиэдров и  $\text{SO}_4$ -тетраэдров. Координация M(2)-атомов при указанной перестройке остается неизменной, меняется лишь ориентация гексагональных пирамид M(2)-десятивершинников. Так же меняется и ориентация части  $\text{SO}_4$ -тетраэдров вокруг M(1)-полиэдров в центре глазеритовой «вертушки» (рис. 4а, б).

Стабильная в широком интервале температур (от  $-117^\circ\text{C}$  до  $582^\circ\text{C}$ ) модификация  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  при нагревании до  $800^\circ\text{C}$  переходит в высокотемпературную  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  (Miyake *et al.*, 1980), симметрия которой по сравнению с исходной глазеритовой повышается до пр. гр.  $P6_3/mnc$ . В структуре  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  (рис. 4с) атомы  $\text{K}_1$  занимают правильную систему точек с симметрией  $\bar{3}m$  (с координатами 0, 0, 0 и 0, 0,  $1/2$ ), а атомы  $\text{K}_2$  и S — с симметрией  $\bar{6}m2$  (с координатами  $2/3, 1/3, 1/4$  и  $2/3, 1/3, 3/4$  соответственно). Вокруг атомов S образуются два альтернативных зеркально-симметричных тетраэдра с противоположной ориентацией апикальных вершин и со статистическим заполнением атомами O(1) (апикальные вершины тетраэдров) позиций  $4f$  (правильная система точек с симметрией  $\bar{3}m$  и с координатами  $1/3, 2/3, z$ ) и атомами O(2) (вершины оснований тетраэдров) позиций  $12k$  (симметрия  $m$  и координаты  $x, 2x, z$ ). Вокруг атомов  $\text{K}_2$  также образуются два биполярных статистически заполненных десятивершинника, с чем свя-

Таблица 2. Значения расстояний (Å) катион – анион в координационных полиэдрах вокруг  $M(1)$ -позиций структур глазеритоподобных соединений

| Соединение,<br>формула       | $M(1)$ -полиэдр |              |                      | $M(1')$ -октаэдр |              |         |
|------------------------------|-----------------|--------------|----------------------|------------------|--------------|---------|
|                              | Минимальное     | Максимальное | Среднее              | Минимальное      | Максимальное | Среднее |
| Афтиталит (глазерит)         | 2.91            | 3.29         | <sup>[12]</sup> 3.10 | 2.39             | 2.39         | 2.39    |
| $K_3Na[SO_4]_2$              | 2.91            | 2.91         | <sup>[6]</sup> 2.91  |                  |              |         |
| Арканит $\beta$ - $K_2SO_4$  | 2.73            | 3.13         | <sup>[9]</sup> 2.86  | –                | –            | –       |
|                              | 2.73            | 2.80         | <sup>[6]</sup> 2.77  |                  |              |         |
| $\alpha$ - $K_2SO_4$         | 2.69            | 3.52         | <sup>[12]</sup> 3.28 | –                | –            | –       |
|                              | 2.69            | 3.41         | <sup>[6]</sup> 3.05  |                  |              |         |
| $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$       | 2.60            | 3.53         | <sup>[12]</sup> 2.97 | 2.26             | 2.26         | 2.26    |
| пр. гр. $P\bar{3}m1$         | 2.72            | 2.72         | <sup>[6]</sup> 2.72  |                  |              |         |
| $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$       | 2.23            | 3.54         | <sup>[12]</sup> 3.08 | –                | –            | –       |
| пр. гр. $P6_3/mmc$           | 2.23            | 2.75         | <sup>[6]</sup> 2.49  |                  |              |         |
| $\alpha'_{H'}Ca_2SiO_4$      | 2.26            | 2.85         | <sup>[8]</sup> 2.56  | –                | –            | –       |
|                              | 2.26            | 2.68         | <sup>[6]</sup> 2.53  |                  |              |         |
| $\alpha'_LCa_2SiO_4$         | 2.39            | 2.75         | <sup>[8]</sup> 2.58  | –                | –            | –       |
|                              | 2.39            | 2.71         | <sup>[6]</sup> 2.52  |                  |              |         |
| Ларнит $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ | 2.38            | 2.64         | <sup>[8]</sup> 2.49  | –                | –            | –       |
|                              | 2.38            | 2.64         | <sup>[6]</sup> 2.48  |                  |              |         |
| Кальцио-оливин               | 2.32            | 2.47         | <sup>[6]</sup> 2.41  | –                | –            | –       |
| $\gamma$ - $Ca_2SiO_4$       |                 |              |                      |                  |              |         |
| Мервинит $Ca_3Mg[SiO_4]_2$   | 2.31            | 2.84         | <sup>[8]</sup> 2.55  | 1.99             | 2.16         | 2.06    |
| Бредигит $Ca_7Mg[SiO_4]_4$   | 2.39            | 3.01         | <sup>[10]</sup> 2.79 | 2.01             | 2.22         | 2.11    |
|                              | 2.28            | 3.28         | <sup>[10]</sup> 2.78 | 2.00             | 2.12         | 2.07    |
|                              | 2.31            | 2.65         | <sup>[9]</sup> 2.60  |                  |              |         |
|                              | 2.31            | 2.72         | <sup>[8]</sup> 2.47  |                  |              |         |

Примечания. 1. Нижние строчки – характеристики первой координационной сферы вокруг  $M(1)$ -катиона.

2. Для  $\alpha'_{H'}$  полиморфа приведены усредненные значения расстояний  $M(1) - O$  двух доменов, для  $\alpha'_L$  полиморфа – трех подъячеек.

3. В структуре бредигита приведены значения расстояний катион – анион для независимых  $M(1)$ - и  $M(1')$ -позиций.

Рис. 5. Структура  $\alpha'_{H'}Ca_2SiO_4$  в проекции на плоскость  $(100)$  (b) и ее два зеркально-симметричных домена: a – левый и c – правый. Кружки – атомы Ca в позиции  $M(1)$  на уровнях  $x = 0$  (светлые) и  $x = 0.5$  (темные).

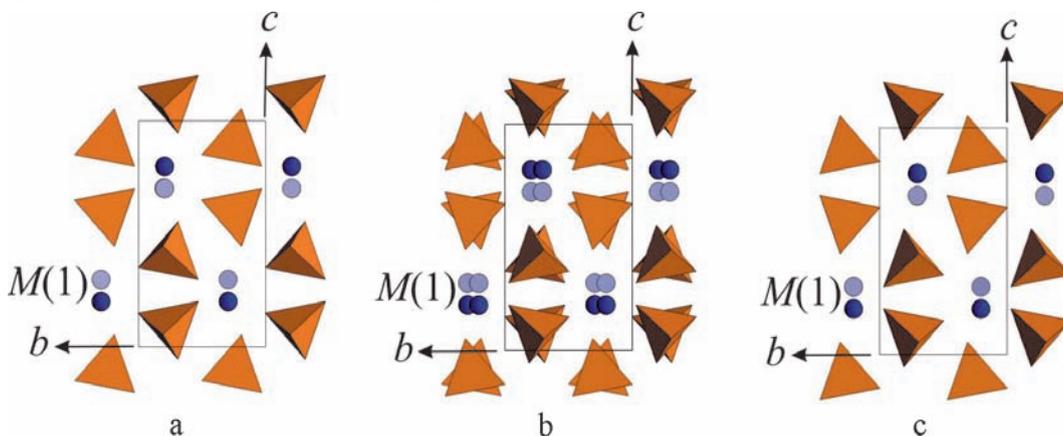


Таблица 3. Значения расстояний (Å) катион – анион в координационных полиэдрах вокруг M(2)- и T-позиций структур глазеритоподобных соединений

| Соединение,<br>формула       | M(2)-полиэдр |              |                      | T-тетраэдр  |              |         |
|------------------------------|--------------|--------------|----------------------|-------------|--------------|---------|
|                              | Минимальное  | Максимальное | Среднее              | Минимальное | Максимальное | Среднее |
| Афгиталит (глазерит)         |              |              |                      |             |              |         |
| $K_3Na[SO_4]_2$              | 2.55         | 3.11         | <sup>[10]</sup> 2.90 | 1.47        | 1.48         | 1.47    |
| Арканит $\beta$ - $K_2SO_4$  | 2.72         | 3.19         | <sup>[10]</sup> 3.00 | 1.46        | 1.47         | 1.47    |
| $\alpha$ - $K_2SO_4$         | 2.85         | 3.87         | <sup>[10]</sup> 3.28 | 1.34        | 1.35         | 1.35    |
| $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$       | 2.06         | 3.66         | <sup>[10]</sup> 2.97 | 1.58        | 1.67         | 1.61    |
| пр. гр. $P\bar{3}m1$         |              |              |                      |             |              |         |
| $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$       | 2.12         | 3.36         | <sup>[10]</sup> 3.03 | 1.57        | 1.64         | 1.58    |
| пр. гр. $P6_3/mmc$           |              |              |                      |             |              |         |
| $\alpha'_H$ - $Ca_2SiO_4$    | 2.29         | 3.32         | <sup>[10]</sup> 2.82 | 1.59        | 1.65         | 1.63    |
| $\alpha'_L$ - $Ca_2SiO_4$    | 2.32         | 3.36         | <sup>[10]</sup> 2.82 | 1.53        | 1.67         | 1.61    |
| Ларнит $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ | 2.22         | 2.88         | <sup>[7]</sup> 2.51  | 1.61        | 1.65         | 1.63    |
| Кальцио-оливин               | 2.29         | 2.39         | <sup>[6]</sup> 2.35  | 1.58        | 1.69         | 1.62    |
| $\gamma$ - $Ca_2SiO_4$       |              |              |                      |             |              |         |
| Мервинит                     | 2.22         | 2.81         | <sup>[9]</sup> 2.58  | 1.60        | 1.66         | 1.63    |
| $Ca_3Mg[SiO_4]_2$            | 2.25         | 3.10         | <sup>[9]</sup> 2.64  | 1.60        | 1.64         | 1.62    |
| Бредигит                     |              |              |                      |             |              |         |
| $Ca_7Mg[SiO_4]_4$            | 2.31         | 3.11         | <sup>[10]</sup> 2.67 | 1.58        | 1.65         | 1.61    |
|                              | 2.24         |              | <sup>[10]</sup> 2.69 | 1.58        | 1.61         | 1.61    |
|                              | 2.33         | 3.15         | <sup>[10]</sup> 2.72 | 1.58        | 1.66         | 1.61    |
|                              | 2.33         | 3.43         | <sup>[10]</sup> 2.81 | 1.60        | 1.65         | 1.62    |

Примечания.

1. Для  $\alpha'_H$ - полиморфа приведены усредненные значения расстояний катион – анион двух доменов, для  $\alpha'_L$ -полиморфа – трех подъячеек.

2. В структурах мервинита и бредигита приведены значения расстояний катион – анион для независимых позиций.

зано появление горизонтальной плоскости  $m_z$  и повышение симметрии до голоэдрической. Возможность сосуществования в структуре  $\alpha$ -модификации альтернативных зеркально-симметричных тетраэдров позволяет выделить в ней ортогональную элементарную ячейку, в рамках которой описывается структура  $\beta$ -модификации  $K_2SO_4$  (рис. 4b), что объясняет отмеченный ранее (Miyake *et al.*, 1980) топотаксический характер перехода  $\beta$ - $K_2SO_4 \rightarrow \alpha$ - $K_2SO_4$ . Как видно из таблиц 2 и 3, данный переход сопровождается увеличением средних значений расстояний катион-анион в координационных полиэдрах вокруг крупных катионов при одновременном их уменьшении в S-тетраэдрах.

### Высокотемпературные полиморфы $Ca_2SiO_4$

Структуры высокотемпературных полиморфов  $Ca_2SiO_4$  являются аналогами струк-

тур рассмотренных выше модификаций глазерита, в которых «глазеритовые» позиции K и S замещаются на Ca и Si. По данным Мумми и соавторов (Mumme *et al.*, 1996), структура  $\alpha$ -модификации  $Ca_2SiO_4$  близка к высокотемпературной  $\alpha$ - $K_2SO_4$  (рис. 4c), но отличается от неё большим числом статистически заполненных атомных позиций. Кроме образования «альтернативных» тетраэдров и десятивершинников, в структуре  $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$  отмечено смещение апикальных O(1)-вершин (позиция 4f) Si-тетраэдров с осей 3-го порядка с образованием трех также альтернативных и расположенных в одной плоскости позиций (12k). Это приводит к значительным колебаниям расстояний Ca – O (табл. 2 и 3) и, как следствие, сильному искажению Ca-полиэдров. Этими же исследователями (Mumme *et al.*, 1996) зафиксировано также присутствие в исследованном образце и второй компоненты, структура которой описывается в рамках модели глазерита (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ), отличаясь от

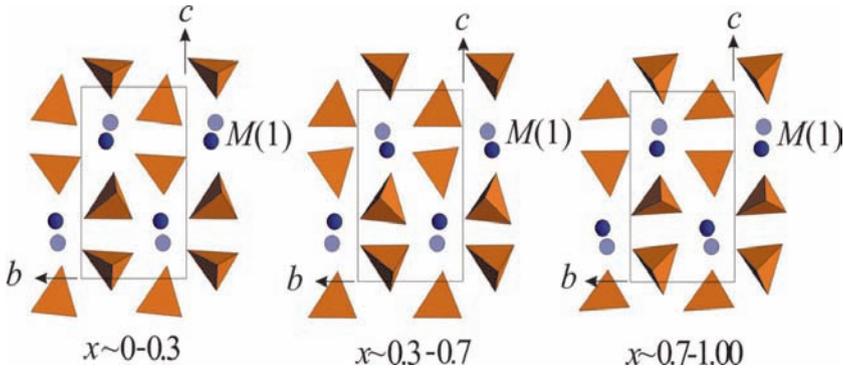


Рис. 6. Структура  $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  в проекции на плоскость (100). Показаны подъячейки на трех уровнях по оси  $x$ . Светлые и темные кружки — атомы Ca в M(1)-позициях с  $\Delta x \sim 0.17$ .

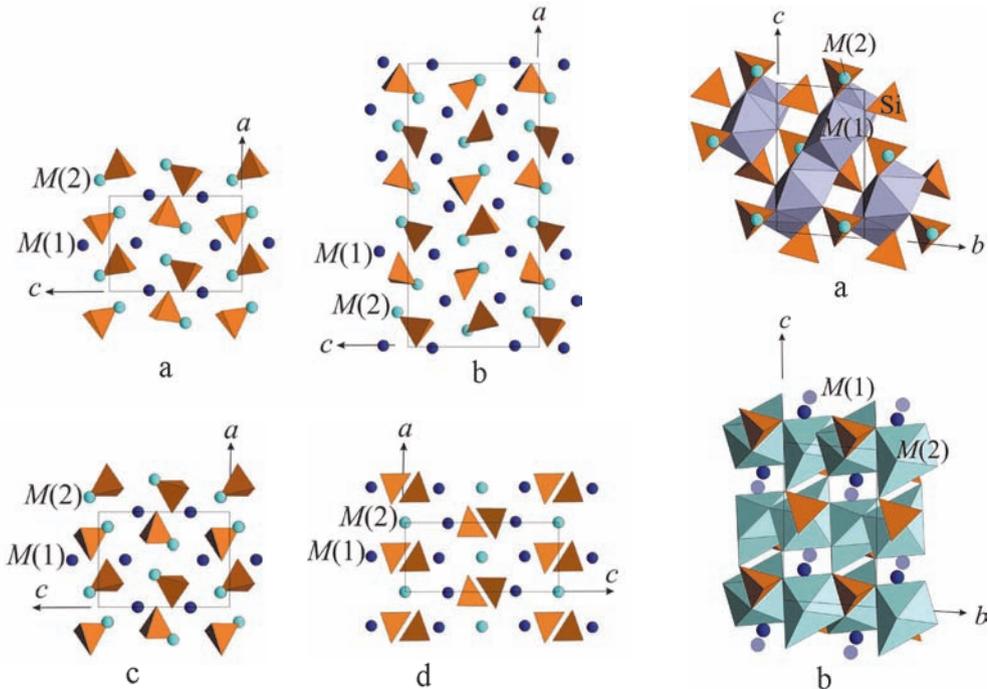


Рис. 7. Проекция структур полиморфов двукальциевого ортосиликата на плоскость (010): а —  $\alpha'_{II}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , б —  $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , с —  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , д —  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

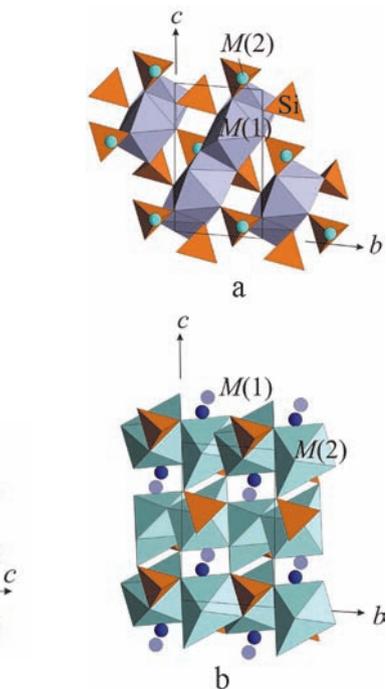


Рис. 8. Структура  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  в проекции на плоскость (100): а — слои из M(1)-восьмигранников, б — каркас из M(2)-семигранников. Кружки — атомы Ca в позиции в позиции M(1) на уровнях  $x = 0$  (светлые) и  $x = 0.5$  (темные).

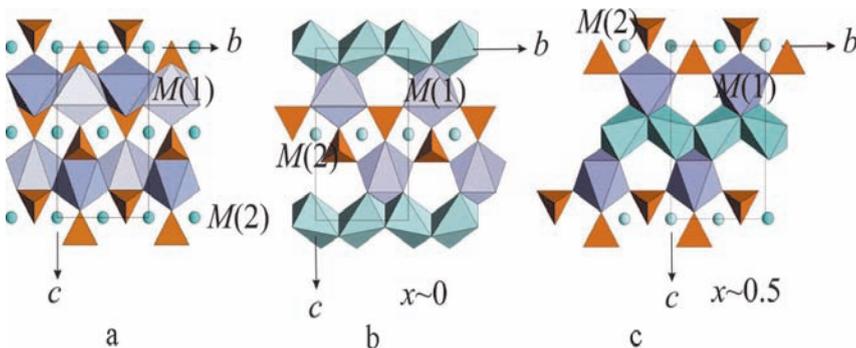


Рис. 9. Фрагменты структуры кальцио-оливина  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  в проекции на плоскость (100): а — стенки из M(1)-октаэдров; б, с — оливиновые ленты из M(2)-октаэдров с зубцами из M(1)-октаэдров на уровнях  $x \sim 0$  и  $x \sim 0.5$  соответственно.

неё аналогичным смещением с осей третьего порядка атомов O(1).

В структурах ромбических  $\alpha'_H$ - и  $\alpha'_L$ -модификаций  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (табл. 1) повторяется модель структуры  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ , но в искаженном виде из-за смещения атомов из соответствующих позиций. Это приводит в структуре  $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (рис. 5 и рис. 7а) к образованию двух зеркально-симметричных ( $m_{1b}$ ) доменов (каждый с пр. гр.  $Pn2_1a$ ) со статистическим заполнением всех (за исключением Si) позиций, а в структуре  $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  — утроению одного из параметров элементарной ячейки ( $6.84 \times 3 = 20.53 \text{ \AA}$ ). В последнем случае в соседних по оси  $a$  подъячейках, помимо смещения атомов Ca и O, наблюдается разворот Si-тетраэдров и их деформация (рис. 6 и рис. 7б). Различия структур гексагональной  $\alpha$ - и ромбических  $\alpha'_H$ - и  $\alpha'_L$ -модификаций  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  аналогичны описанным выше для глазерита и  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  и также касаются изменения ориентации тетраэдров в глазеритовой «вертушке», что приводит к уменьшению числа лигандов вокруг Ca в  $M(1)$ -позиции. Помимо указанных различий, в структурах  $\alpha'_H$ - и  $\alpha'_L$ -модификаций смещение атомов приводит к отдалению одной из трех экваториальных вершин  $M(1)$ -девятивершинников от центрального Ca (на  $3.20 \text{ \AA}$  в  $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $3.39, 3.43$  и  $3.56 \text{ \AA}$  в трех соседних подъячейках в  $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  соответственно) и превращению их в восьмивершинники (табл. 2), связанные по общим ребрам только с двумя Si-тетраэдрами.  $M(1)$ -восьмивершинники объединены в каркас, состоящий не из лент, как в структуре  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ , а из вытянутых вдоль оси  $a$  элементарной ячейки зигзагообразных колонок. Каждая из колонок образована полиэдрами, связанными вдоль направлений  $[100]$  и  $[001]$  по общим ребрам, а вдоль  $[010]$  — по общим вершинам, причем для  $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  последнее справедливо для усредненной модели. Многогранники вокруг Ca в позиции  $M(2)$  близки по форме с соответствующими полиэдрами в структуре  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (для модели с пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) и также характеризуются большой степенью искажения (табл. 3). Величины расстояний Si — O в структуре  $\alpha'_H$ -модификации остаются в стандартных пределах, а в структуре  $\alpha'_L$ -модификации наблюдается их небольшое отклонение (табл. 3).

### Низкотемпературные полиморфы $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$

Синтетический аналог минерала ларнита  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  является метастабильной фазой,

которая при температуре ниже  $500^\circ\text{C}$  переходит в  $\gamma$ -модификацию (рис. 7с, d). Структура  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  впервые изучена Мидгли (Midgley, 1952) на основе кристаллов, стабилизированных  $0.5\% \text{ V}_2\text{O}_5$ . Позднее было проведено ее уточнение с использованием полученных в отсутствие стабилизаторов кристаллов чисто кальциевого (Jost *et al.*, 1977) и стронциевого (Catti *et al.*, 1983) составов. Кристаллы обоих соединений были sdвойничены по плоскости (010), соответствующей при определенной установке осей элементарной ячейки (табл. 1) зеркальной плоскости симметрии, связывающей два домена в структуре  $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Структура  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  была также уточнена Мумми и соавторами методом Ритвельда для порошкового образца (Mumme *et al.*, 1995). Все три модели характеризуются одинаковой геометрией в расположении атомов (рис. 8) и близки со структурой каждого из доменов  $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Так же как и в структурах ромбических полиморфов, атомы Ca в позиции  $M(1)$  окружены восемью лигандами, шесть из которых расположены в вершинах октаэдра, а две — апикальные вершины Si-тетраэдров — в экваториальной плоскости; третья апикальная вершина отдалена от центрального катиона ~ на  $3.5 \text{ \AA}$ . Смещение атомов в структуре  $\beta$ -модификации приводит к уменьшению до 7 числа ближайших соседей вокруг Ca в позиции  $M(2)$  (табл. 3), а также изменению способа объединения полиэдров. Вытянутые вдоль оси  $a$  элементарной ячейки колонки из  $M(1)$ -восьмивершинников аналогичны описанным выше, но не связаны в каркас, как в структурах ромбических полиморфов, а образуют параллельные (011) слои (рис. 8а). Данные слои «прошиты» вытянутыми вдоль оси  $b$  зигзагообразными колонками из  $M(2)$ -семивершинников, связанными между собой через общие O-вершины в ажурный каркас (рис. 8б).

Переход  $\beta$ -модификации к  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  сопровождается существенной перестройкой структуры. В структуре  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  пары атомов Ca в позиции  $M(1)$  связаны винтовыми осями второго порядка и расположены вдоль оси  $a$  элементарной ячейки практически друг под другом (на расстоянии в  $3.5 \text{ \AA}$ , приблизительно равном  $1/2Ta$ ). В структуре  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  эти же пары смещены относительно одна другой (расстояние между ними равно  $\sim 4.3 \text{ \AA}$ ) на половину трансляции вдоль двух осей ( $a$  и  $b$ ) и центрируют октаэдры, связанные в параллельные (001) ажурные стенки (рис. 9а), в которых в шахматном порядке чередуются пустые и заполненные октаэдры. В структуре  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  атомы Ca в позиции

$M(2)$ , расположенные над и под Si-тетраэдрами, образуют центросимметричные пары вокруг позиций  $2a$  (0, 0, 0) и  $2d$  (1/2, 0, 1/2). В структуре  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  атомы Са в  $M(2)$ -позиции занимают фиксированное положение в центрах симметрии (позиция  $4a$ , координаты 0, 0, 0 и 1/2, 0, 1/2) и так же, как и Са в позиции  $M(1)$ , координированы по октаэдру. Объединенные по общим ребрам  $M(2)$ -октаэдры образуют оливиноподобные ленты, которые вытянуты вдоль оси  $b$  элементарной ячейки и расположены на двух уровнях по осям  $a$  и  $c$  (рис. 9b, c). Изменение в расположении Са-атомов сопровождается смещением и разворотом Si-тетраэдров. В структуре  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  центральный  $M(1)$ -катион глазеритовой «вертушки» 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 оливиноподобного  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$   $M(1)$ -октаэдр связан по вершинам с пятью Si-тетраэдрами, три из которых имеют центры, расположенные приблизительно на одном уровне с  $M(1)$ -позицией, а два — смещенные на +1/2 $Ta$  и -1/2 $Ta$ , причем с одним  $M(1)$ -октаэдр связан по общему ребру, а с другим — по вершине. Данные кластеры — зубцы оливиновых лент, так же как и сами ленты, расположены на двух уровнях по оси  $a$  и объединены с  $M(2)$ -октаэдрами по общим вершинам и ребрам. В результате каждый Si-тетраэдр в структуре  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  делит три горизонтальных ребра с двумя  $M(2)$ -октаэдрами и одним  $M(1)$ -октаэдром, а вертикальные ребра Si-тетраэдров остаются свободными.

### Плотнупакованные слои в глазеритоподобных и оливиноподобных структурах

В структуре глазерита атомы кислорода не создают плотнейшей упаковки, однако параллельно плоскости (0001) можно выделить три типа гетерогенных плотнупакованных слоев, образованных совместно атомами О и К. Слой  $I$  на уровне  $z \sim 0$  (рис. 10а) образован шестиугольниками из атомов О (апикальные вершины тетраэдров) вокруг атомов К в позиции  $M(1)$ . В идеальной плотнейшей упаковке (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  $\sim 30$  против часовой стрелки на уровне  $z \sim 1/3$  (слой  $II$ ) и в противоположном направлении — на уровне  $z \sim 2/3$  (слой  $III$ ). В результа-

те такого разворота 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. Относительно друг друга слои  $II$  и  $III$  расположены по принципу ПУ с образованием октаэдрических «пустот», занятых катионами Na (в позиции  $M(1')$  с координатами 0, 0, 1/2). Между тройками из атомов кислорода слоя  $II$  (уровень  $z \sim 1/3$ ) и слоя  $III$ , но расположенного на уровне  $z \sim -1/3$ , т.е. трансляционного исходному, также образуется вытянутый вдоль оси  $z$  октаэдр — первая координационная сфера вокруг катиона К (позиция  $M(1)$  с координатами 0, 0, 0). Тетраэдрические «пустоты», заполненные атомами S, образуются между слоями  $I$  и  $II$ , а также  $III$  и  $I$ : в первом случае центры «пустот» расположены на уровне  $z \sim 0.2$ , во втором — на уровне  $z \sim 0.8$ , при этом тетраэдры соседних уровней имеют противоположную вдоль оси  $z$  ориентацию. В работах П.Б. Мура (Moore, 1976; Moore, 1981) было отмечено, что разворот кислородных троек слоев  $II$  и  $III$  относительно первого приводит к более плотному заполнению пространства по сравнению с классическими однородными упаковками и с меньшим объемом полученной вакантной пустоты. В структуре глазерита расстояния между ближайшими соседями в слоях  $II$  и  $III$ , равные 2.85 Å ( $M(2) - O$ ), 2.40 Å (ребро тетраэдра) и 3.28 Å (ребро октаэдра), меньше по сравнению с соответствующими расстояниями в слое  $I$ , равными 3.29 Å ( $M(1) - O$ ) и 3.31 Å ( $O - O$ ). В слоях  $II$  и  $III$  сумма расстояний между атомами О, соответствующих ребру октаэдра и тетраэдра, равна параметру  $a$  элементарной ячейки глазерита (2.40 + 3.28 = 5.68 Å), а сумма высот октаэдров вокруг Na (2.92 Å) и К (4.39 Å) — параметру  $c$  (7.31 Å).

В структуре высокотемпературной модификации  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  подобные глазеритовым гетерогенные плотнупакованные слои характерны только для модели с пр. гр.  $P\bar{3}m1$ . Отличие заключается в больших колебаниях расстояний между соседними атомами слоя  $I$ , вызванных смещением атомов  $O(1)$  из фиксированного положения на оси 3-го порядка: 2.60 — 3.53 Å ( $M(1) - O$ ) и 1.03 — 3.54 Å ( $O - O$ ), причем аномально малое значение нижнего предела расстояния  $O - O$  является результатом статистического заполнения атомами О трех близко расположенных позиций. В слоях  $II$  и  $III$  расстояния между атомами равны 2.78 Å ( $M(2) - O$ ) и 2.63 — 2.90 Å ( $O - O$ ). Для модели  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  с пр. гр.  $P6_3/mmc$  «глазеритовая» укладка атомов нарушается из-за

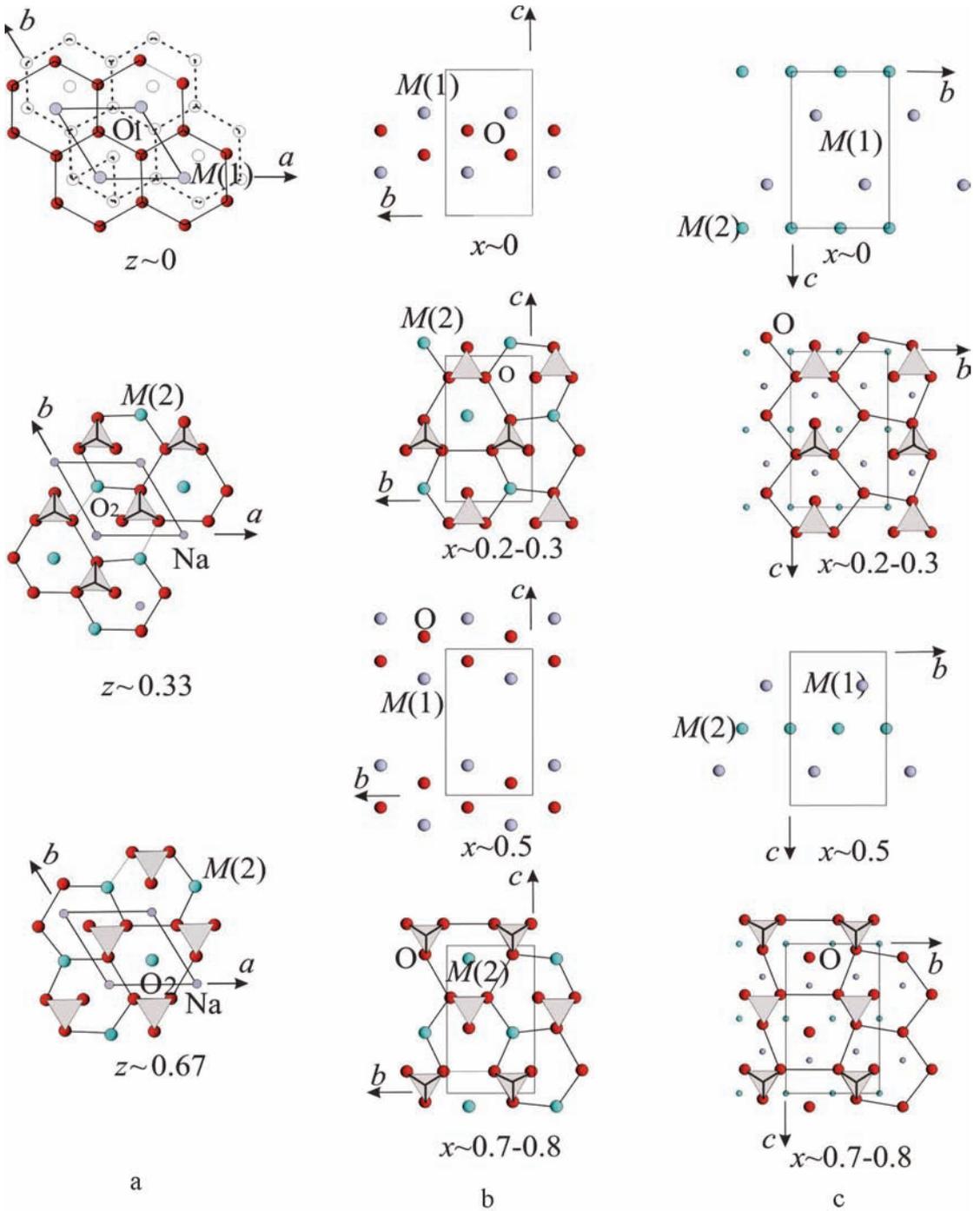


Рис. 10. Плотнупакованные слои из атомов в структурах: а – глазерита  $K_2Na[SO_4]_2$  (пунктиром обозначены слои идеальной плотнейшей упаковки); б – арканита  $\beta-K_2SO_4$ , ромбических  $\alpha'_1$ ,  $\alpha'_2$  и моноклинной  $\beta$ -модификации  $Ca_2SiO_4$ ; с – кальцио-оливина  $\gamma-Ca_2SiO_4$ . Малыми кружками показаны центры октаэдрических пустот.

Таблица 4. Значения сумм валентных усилий ( $\sum V_{ij}$ ) на анионах для различных моделей структуры  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

| O(1)              | O(2)               | O(3)               | O(4)               | Источник                   |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|
| 2M(1) + M(2) + Si | 2M(1) + 2M(2) + Si | 2M(1) + 2M(2) + Si | 2M(1) + 2M(2) + Si |                            |
| 1.985             | 1.965              | 1.944              | 1.883              | Jost <i>et al.</i> , 1977  |
| 2.025             | 1.961              | 1.948              | 1.954              | Mumme <i>et al.</i> , 1995 |
| 1.865             | 1.939              | 1.926              | 2.030              | Catti <i>et al.</i> , 1983 |

присутствия альтернативных тетраэдров и десятивершинников.

В структуре ромбического арканита  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и его Ca-Si-аналогов атомы K(Ca) в позиции M(1) и апикальные кислородные вершины тетраэдров образуют ленты, расположенные на уровнях по  $x \sim 0$  и  $\sim 1/2$  (рис. 10b), а атомы K(Ca) в позиции M(2) и O-вершины оснований тетраэдров связаны в гетерогенные плотноупакованные слои на уровнях по  $x \sim 1/4$  и  $\sim 3/4$ , подобные слоям II и III глазерита, но с большей степенью гофрированности. В структуре глазерита различие в высотах по оси, перпендикулярной плоскости слоя, для соседних атомов слоев II и III составляет 0.22 Å, а в структуре арканита — 0.97 Å, а в структурах  $\alpha'_H$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — 1.10 Å и 1.21 Å соответственно. Деформация слоев II и III также выражается и в увеличении разброса расстояний между соседними атомами одного слоя: в структуре арканита значения расстояний M(2) — O находятся в пределах 2.91 — 3.06 Å, в структуре  $\alpha'_H$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — 2.64 — 3.32 Å, а в структуре моноклинной  $\beta$ -модификации — 2.37 — 3.38 Å. Между собой слои II и III так же, как и в структуре глазерита, расположены по закону плотнейшей упаковки, а октаэдрические «пустоты» (первая координационная сфера десятивершинников) заполнены атомами K(Ca) в позиции M(1). Тетраэдрические «пустоты» формируются между атомами O слоя II (или III) и атомами O соседних лент, причем тетраэдры одного уровня имеют противоположную ориентацию апикальных вершин. Параметр  $b$  элементарных ячеек арканита и его Ca-Si-аналогов определяется расстояниями O — O слоя II и III, соответствующими ребру тетраэдра и октаэдра, и примерно равен их сумме, а перпендикулярный плоскости ПУ-слоев параметр  $a$  равен удвоенному значению высот идентичных октаэдров вокруг позиции M(1).

Как уже отмечалось,  $\beta$ -модификация Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, представляющая собой сильно искаженный моноклинный аналог арканита  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, является метастабильной фазой. Проведенный нами расчет локального баланса валентных усилий на анионах по методике, предложенной в работе (Brese & O'Keeffe,

1991) для различных моделей структуры  $\beta$ -модификации (Jost *et al.*, 1977; Mumme *et al.*, 1995; Catti *et al.*, 1983), показал некоторый избыток отрицательного заряда для большей части анионов (табл. 4), что, в свою очередь, связано с отдалением части O-вершин от центров M-полиэдров. У природного кальциооливина  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> подобного нарушения локального баланса валентностей нет. В изученной авторами структуре минерала значения суммы валентных усилий ( $\sum V_{ij}$ ) на анионах, занимающих близкие к ларниту кристаллохимические позиции, равны 2.056, 2.054 и 1.982 (рассчитаны по данным Гобечия и др., 2008). Проявлением метастабильности  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> является и отмеченный выше значительный разброс расстояний M — O в плотноупакованных слоях, а также высокая степень их деформации.

При переходе  $\beta$ -фазы в оливиноподобную  $\gamma$ -модификацию в структуре образуются расположенные по закону двухслойной гексагональной ПУ гомогенные слои (рис. 10с) из атомов O (на уровнях по оси  $x \sim 0.2 - 0.3$  и  $\sim 0.7 - 0.8$ ), близкие по расположению атомов с гетерогенными слоями II и III структуры  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. При переходе от  $\beta$ - к  $\gamma$ -модификации (см. предыдущий раздел) атомы Ca из позиций M(2) гетерогенных слоев II и III структуры  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> смещаются в ближайшие точки с координатами (0, 0, 0) и (1/2, 0, 1/2), а в освобожденные позиции «сдаются» атомы O — апикальные вершины из расположенных в структуре  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> лент на уровнях по  $x \sim 0$  и  $\sim 1/2$  соответственно. Таким образом в гомогенных слоях  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> образуются тройки из атомов O — основания Si-тетраэдров, апикальные вершины которых лежат в соседних слоях. Позиции M(1) в структуре  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, как отмечалось выше, смещены относительно соответствующих позиций структуры  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и, как и позиции M(2), являются центрами октаэдрических пустот, половина которых заполнена атомами Ca. Атомы Si центрируют 1/8 тетраэдрических пустот, образующихся между двумя ПУ-слоями. Параметр  $b$  (6.75 Å) элементарной ячейки  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> равен сумме величин ребер M(1)-октаэдра (4.18 Å) и Si-тетраэдра (2.57 Å),

а параметр  $a$  – сумме высот  $M(1)$ - и  $M(2)$ -октаэдров ( $2.79 + 2.28 = 5.07 \text{ \AA}$ ). Увеличение значений параметров  $b$  и  $c$   $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  по сравнению с соответствующими параметрами остальных полиморфов  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , связано с искажениями октаэдров (вытянутостью вдоль осей  $b$  и  $c$ ) вокруг  $\text{Ca}$  в позициях  $M(1)$  и  $M(2)$  (рис. 9). Такое искажение, в свою очередь, обусловлено несоответствием радиуса ( $r$ ) катиона  $^{61}\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 1.00 \text{ \AA}$ ) и размера октаэдрической пустоты гексагональной плотнейшей упаковки. Данное несоответствие меньше в структуре оливиноподобного монтичеллита  $\text{CaMgSiO}_4$  (Onken, 1965) ( $a = 4.822$ ,  $b = 6.382$ ,  $c = 11.108 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $Pcmm$ ), где  $M(2)$ -октаэдрическая позиция заселена  $^{61}\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0.72 \text{ \AA}$ ), а в структуре форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Fujino *et al.*, 1981) ( $a = 4.753$ ,  $b = 5.978$ ,  $c = 10.190 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $Pcmm$ ) параметр  $b$ , равный сумме ребра  $M(2)$ -октаэдра ( $3.384 \text{ \AA}$ ) и ребра тетраэдра ( $2.594 \text{ \AA}$ ), сопоставим с аналогичными параметрами других полиморфов  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Сокращение параметра  $a$   $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  по сравнению с соответствующими параметрами (перпендикулярными плоскости ПУ-слоев) ромбических и моноклиного полиморфов (табл. 1) связано с особенностями послойной укладки атомов: в структуре  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  центры тетраэдрических и октаэдрических пустот расположены приблизительно на одном уровне по оси  $a$  (рис. 7d), а в структурах других модификаций – смещены приблизительно на  $1/4Ta$  (рис. 7а – с).

### Особенности строения мервинита и бредигита

В геологических объектах  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (кальцио-оливин),  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (ларнит) и  $\text{Ca-Mg}$ -ортосиликат с формулой  $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$  – бредигит (Moore & Araki, 1976) весьма редки, существенно чаще встречается  $\text{Ca-Mg}$ -ортосиликат с формулой  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$  – мервинит (Moore & Araki, 1973). Структурное родство этих минералов определяет близость их оптических и морфологических характеристик. Вышеперечисленные минералы возникают либо в вулканических, либо в субвулканических условиях, характеризующихся высокими температурами и низкими давлениями флюида (ларнит-мервинитовая фаза Коржинского). Для ларнита и кальцио-оливина возможна ассоциация с бредигитом, а мервинит может ассоциироваться с бредигитом (но не ларнитом или кальцио-оливином). Чаще всего наблюдается ассоциация мервинита с монтичеллитом  $\text{CaMgSiO}_4$  – ещё более магнезиальным со-

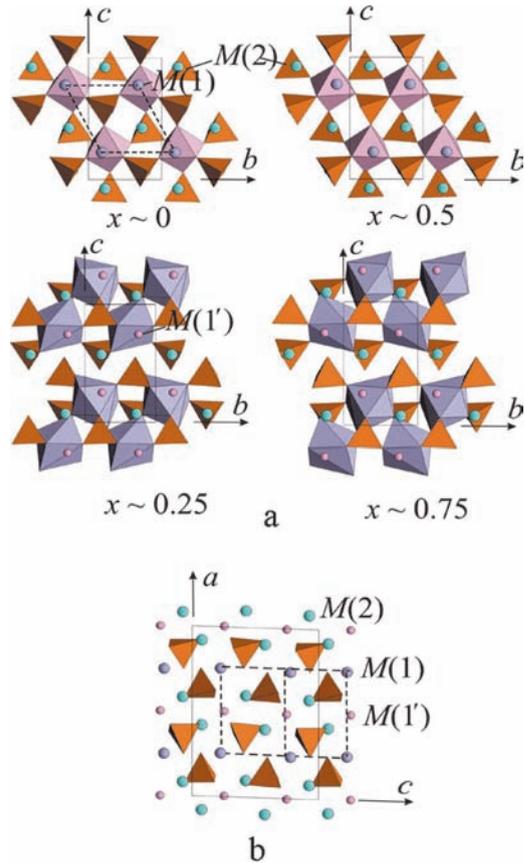


Рис. 11. Структура мервинита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$  в проекциях на плоскости: а –  $(100)$ , б –  $(010)$ . Показаны  $\text{Mg}$ -октаэдры с центрами в позиции  $M(1')$  (уровень  $x \sim 0$  и  $x \sim 0.5$ ) и  $\text{Ca}$ -восьмивершинники с центрами в позиции  $M(1)$  (уровень  $x \sim 0.25$  и  $x \sim 0.75$ ). Штриховыми линиями выделена исходная «глазеритовая» ячейка.

единением в ряду кальцио-оливин  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

В структуре мервинита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$  (рис. 11а, б) атомы  $\text{Ca}$ , занимая позиции  $M(1)$ ,  $M(2)$ , а атомы  $\text{Mg}$  – позицию  $M(1')$ , расположены аналогично атомам  $\text{K}$  и  $\text{Na}$  в структуре глазерита  $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ ; сходны и расположение атомов  $\text{Si}$  и  $\text{O}$ , а также ориентация тетраэдров вокруг октаэдра в «вертушке». Отличие структуры мервинита от глазеритовой заключается в небольших смещениях атомов и развороте  $\text{Si}$ -тетраэдров. С этим связано понижение симметрии мервинита до моноклиной (табл. 1) и удвоение параметра  $a$  (рис. 11с). В структуре мервинита атомы формируют аналогичные глазеритовым гетерогенные ПУ-слои из атомов  $\text{Ca}$  и  $\text{O}$ , а октаэдрические «пустоты», образуемые между слоями, заполнены атомами  $\text{Mg}$ . Слои расположены попарно на шести уровнях по

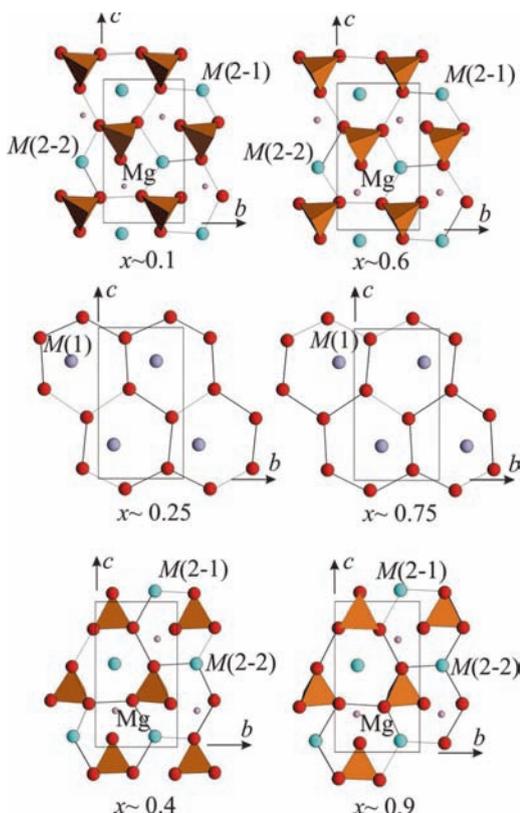


Рис. 12. Плотнупакованные гетерогенные слои в структуре мервинита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ . Пары слоев на уровнях  $x \sim 0.1$  и  $x \sim 0.6$ ;  $x \sim 0.25$  и  $x \sim 0.75$ ;  $x \sim 0.4$  и  $x \sim 0.9$  связаны отражением в плоскости  $a_y$ . Малые кружки – позиции атомов Mg в центрах октаэдров.

оси  $x$ , причем каждая пара связана отражением в плоскости скользящего отражения  $a$  (рис. 12). Замещение атомов Na, заполняющих октаэдрические «пустоты» (позиция  $M(1')$  в структуре глазерита), на Mg (с меньшим ионным радиусом) в структуре мервинита приводит к изменению координационного окружения вокруг центрального  $M(1)$ -атома. В структуре глазерита первую координационную (октаэдрическую) сферу вокруг  $M(1)$ -позиции образуют атомы O на расстояниях 2.909 Å, в структуре же мервинита один из этих атомов отдален от центрального атома на 3.28 Å, а остальные 3 лиганда выходят за пределы радиуса в 3.5 Å. В результате вместо слоев из  $M(1)$ -икосаэдров в структуре мервинита образуются зигзагообразные ленты из  $M(1)$ -восьмигранников, вытянутые вдоль оси  $b$  элементарной ячейки. Связанные поворотом вокруг винтовой оси  $2_{1x}$  ленты расположены на двух уровнях вдоль  $[100]$ , что увеличивает вдвое по сравнению с глазеритом

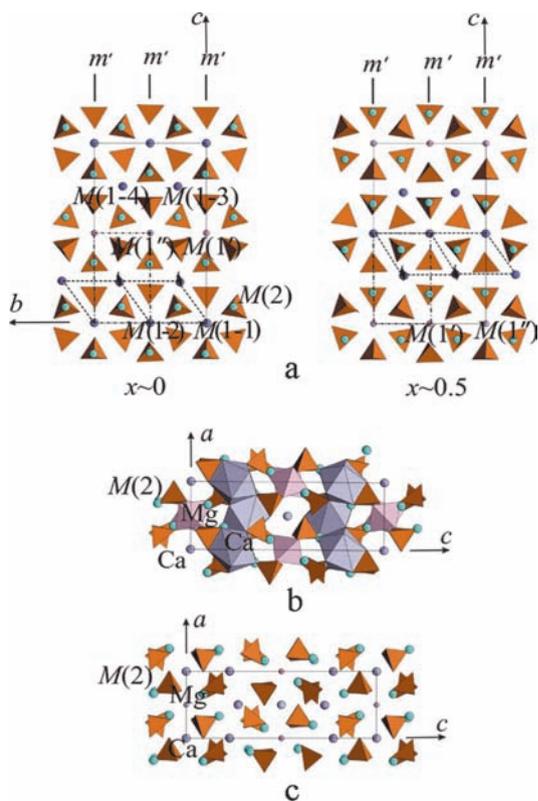


Рис. 13. Структура бредигита  $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$  в проекциях на плоскости: а –  $(100)$ , б, с –  $(010)$ . Показаны (а) элементы псевдосимметрии – винтовые оси  $2_{1x}$ , связывающие исходные «глазеритовые» ячейки (выделены пунктиром) на уровнях  $x \sim 0$  и  $x \sim 0.5$  и плоскости зеркального отражения  $m_{1y}$ , объединяющие «арканитовые» ячейки (обозначены стрихпунктиром).

том ( $c = 7.309 \text{ \AA}$ ) соответствующий параметр элементарной ячейки мервинита ( $a = 13.254 \text{ \AA}$ ) (табл. 1). Одновременно с этим отмечается и уменьшение числа лигандов вокруг Ca в позиции  $M(2)$  с образованием девятивершинников, которые связаны в каркас с  $M(1)$ -восьмигранниками.

На ранних этапах изучения полиморфов двухкальциевого силиката бредигит отождествляли с  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (Bridge, 1966; Tilley & Vincent, 1948), что порождало определенную путаницу. В действительности, несмотря на близость симметрии и сопоставимость размеров элементарных ячеек бредигита  $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$  и ромбических модификаций  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (табл. 1), его структура оригинальна и представляет собой сложную комбинацию структурных моделей как глазерита, так и ромбического арканита. Часть атомов Ca в позициях  $M(1-1)$  и  $M(1-2)$  (рис. 13а, б) расположена так же, как и атомы K в структуре глазерита, в центрах крупных полиэдров (в

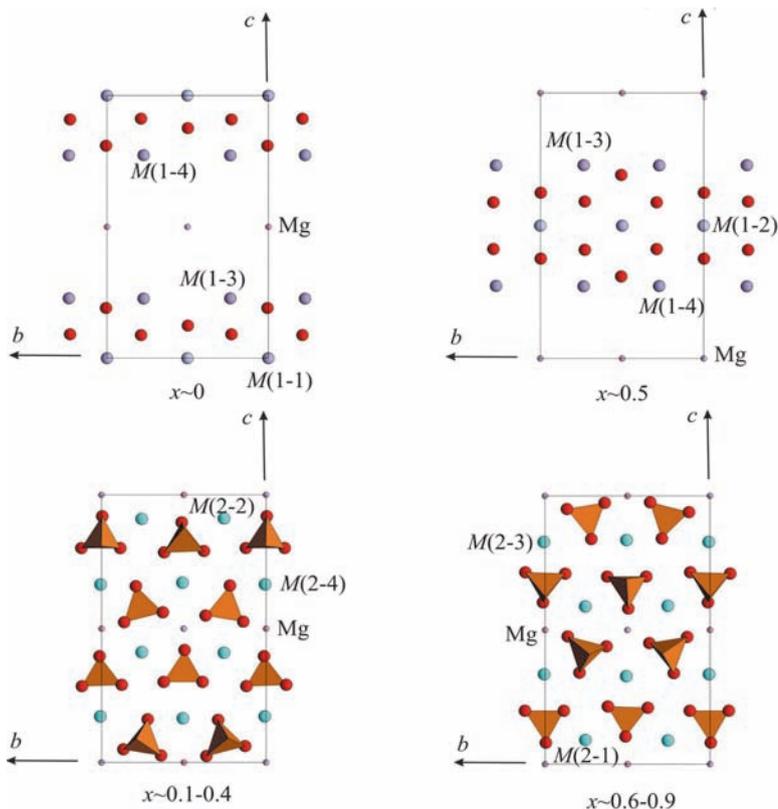


Рис. 14. Послойная укладка атомов в структуре бредигита  $Ca_2Mg[SiO_4]_x$ : ленты из атомов Ca в позициях  $M(1)$  и атомов O (красные кружки) на уровнях  $x \sim 0$  и  $x \sim 0.5$  и гетерогенные слои на уровнях  $x \sim 0.1-0.4$  и  $\sim 0.6-0.9$ . Малые кружки – позиции атомов Mg в центрах октаэдров.

данном случае десятивершинников), окруженных шестью Si-тетраэдрами с подобной глазериту ориентацией апикальных вершин. На половине  $Ta$  над и под  $M(1-1)$ - и  $M(1-2)$ -позициями так же, как и Na в структуре глазерита, расположены атомы Mg в позициях  $M(1')$  и  $M(1'')$ , являющихся центрами октаэдров (рис. 13с), окруженных шестью Si-тетраэдрами. Тройки тетраэдров, расположенные на двух уровнях по оси  $x$ , являются общими для Mg-октаэдров и  $M(1-1)$ - и  $M(1-2)$ -десятивершинников. Другая часть атомов Ca в позициях  $M(1-3)$  и  $M(1-4)$  центрирует девяти- и восьмивершинники, окруженные шестеркой Si-тетраэдров, ориентированных так же, как и в структурах ромбических арканита  $\beta-K_2SO_4$ ,  $\alpha'_H-Ca_2SiO_4$ ,  $\alpha'_L-Ca_2SiO_4$  и моноклинного  $\beta-Ca_2SiO_4$ . Оставшаяся часть атомов Ca расположена над и под Si-тетраэдрами в четырех независимых  $M(2)$ -позициях в центрах десятивершинников, близких по форме и размерам к соответствующим полиэдрам тригонального и ромбических полиморфов  $Ca_2SiO_4$  (табл. 2 и 3). Послойная укладка атомов в структуре бредигита также отличается от описанных выше. На уровнях по оси  $x \sim 0$  и  $\sim 1/2$  (рис. 14) обра-

зуется пара связанных поворотом вокруг горизонтальных осей второго порядка ( $2_y$ ) лент из атомов Ca ( $M(1)$ -позиции) и апикальных O-вершин Si-тетраэдров. Кроме того, на этих же уровнях расположены и атомы Mg в  $M(1')$ -позициях – центрах октаэдрических пустот, которые сформированы из атомов O гетерогенных ПУ-слоев на уровнях  $x \sim 0.1-0.4$  и  $\sim 0.6-0.9$ . Так же, как и в структурах ромбических полиморфов, между атомами O указанных слоев и апикальными O-вершинами, расположенными на уровнях  $x \sim 0$  и  $\sim 0.5$ , образуются тетраэдрические «пустоты», причем тетраэдры, принадлежащие одному слою, как и в описанных выше структурах ромбических и моноклинного полиморфов  $Ca_2SiO_4$ , имеют противоположную ориентацию апикальных вершин, но чередование «полярных» тетраэдров в слое отличается.

### Заключение

Проведенный анализ послойной укладки атомов в структурах полиморфных модификаций  $Ca_2SiO_4$  показал, что для мервинита и высокотемпературной  $\alpha$ -модификации  $Ca_2SiO_4$  (модель с пр. гр.  $R\bar{3}m$ )

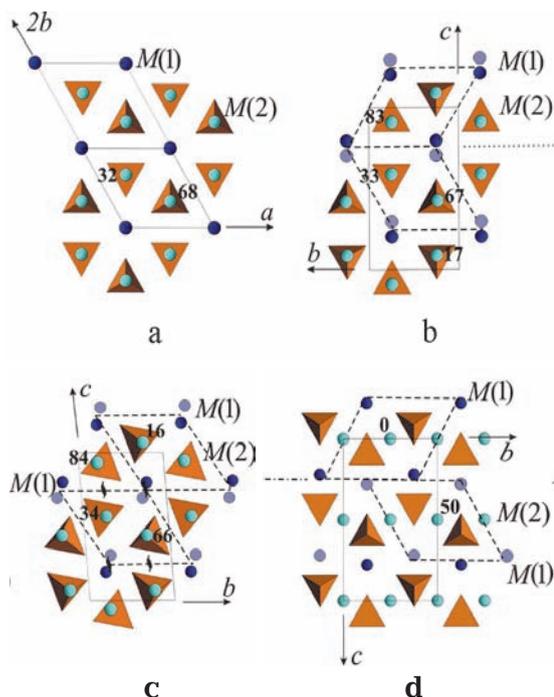


Рис. 15. Идеализированные проекции структур: а – глазерита  $K_3Na[SO_4]_2$  и мервинита  $Ca_3Mg[SiO_4]_2$ ; б – арканита  $\beta-K_2SO_4$ ,  $\alpha'_H-Ca_2SiO_4$  и  $\alpha'_L-Ca_2SiO_4$ ; в –  $\beta-Ca_2SiO_4$ ; д – кальцио-оливин  $\gamma-Ca_2SiO_4$ . Кружки – атомы К(Са) в позициях М(1) на уровнях  $z(x) = 0$  (светлые),  $z(x) = 0.5$  (темные) и в позициях М(2) на уровнях по осям  $z(x)$ , обозначенных цифрами. Пунктиром выделены исходные «глазеритовые» ячейки, связанные трансляциями (а) и элементами симметрии (б–д).

реализованы типы слоев структуры афтиталита (глазерита), а в структурах высокотемпературных модификаций  $\alpha'_H-Ca_2SiO_4$ ,  $\alpha'_L-Ca_2SiO_4$ ,  $\beta-Ca_2SiO_4$  – арканита  $\beta-K_2SO_4$ . Для Са-модификаций с обоими типами укладки характерен значительный разброс расстояний между атомами Са и О, принадлежащими одному слою и соседним слоям, что можно объяснить меньшей (по сравнению с К) соразмерностью их ионных радиусов, необходимой для образования гетерогенных слоев. Такая структура может быть устойчивой в условиях, когда амплитуды тепловых колебаний атомов велики, что возможно только при высоких температурах, поэтому чисто кальциевые природные аналоги высокотемпературных ( $\alpha$ ,  $\alpha'_H$  и  $\alpha'_L$ ) модификаций  $Ca_2SiO_4$ , вероятнее всего, удастся встретить в закалочных условиях. Этим же объясняется и наличие расщепленных позиций атомов в их структурах, и в этой связи модель  $\alpha$ -модификации (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ), использованная Мумми и соавторами (Mumme *et al.*, 1996) при

уточнении структуры, представляется наиболее вероятной. В структуре  $\alpha-Ca_2SiO_4$ , симметрия которой описывается пр. гр.  $P\bar{3}m1$ , объем октаэдрических «пустот» (расстояние  $M(1') - O = 2.26 \text{ \AA}$ ) недостаточен для относительно крупного ( $r^{[6]}Ca^{2+} = 1.00 \text{ \AA}$ ) катиона, в структуре же природного мервинита аналогичная позиция заполнена Mg ( $r^{[6]}Mg^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$ ), который действует как стабилизатор, в присутствии которого реализуется устойчивое при обычных условиях соединение. Магний, центрируя октаэдрические «пустоты», образующиеся между гетерогенными ПУ-слоями в структуре бредигита, также выполняет роль стабилизатора при образовании соединения, по метрическим характеристикам и симметрии наиболее близкого к высокотемпературной  $\alpha'_H-Ca_2SiO_4$ . Замещение Са на Mg в центрах октаэдрических «пустот» в структурах мервинита и бредигита сопровождается деформацией гетерогенных ПУ-слоев: различия в высотах по оси  $x$  ( $\Delta x$ ) атомов О, образующих горизонтальные основания тетраэдров, составляют  $0.93 \text{ \AA}$  для мервинита и  $1.15 \text{ \AA}$  для бредигита. Такое отклонение вызывает разворот Si-тетраэдров, что характерно и при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -модификации  $Ca_2SiO_4$ : для  $\alpha-Ca_2SiO_4$   $\Delta x = 0$ ;  $\alpha'_H-Ca_2SiO_4$  –  $0.48 \text{ \AA}$ ;  $\beta-Ca_2SiO_4$  –  $0.54 \text{ \AA}$ .

При переходе от высокотемпературных к низкотемпературным полиморфным модификациям афтиталита (глазерита) и  $Ca_2SiO_4$  также происходит и уменьшение числа ближайших лигандов вокруг М-катионов и расстояний катион – анион (табл. 2 и 3). Параллельно с этим сокращается и количество общих ребер М(1)-полиэдров и Si-тетраэдров, с одной стороны, и М(1)- и М(2)-полиэдров – с другой, что приводит к уменьшению плотности структуры. В метастабильной  $\beta$ -модификации  $Ca_2SiO_4$  – переходной форме между структурным типом глазерита и оливина – размеры М-полиэдров наименьшие, а степень деформации ПУ-слоев и разворот  $SiO_4$ -тетраэдров наибольшие по сравнению с высокотемпературными полиморфами  $Ca_2SiO_4$ . В структуре оливиноподобной  $\gamma$ -модификации  $Ca_2SiO_4$  и ее природного аналога кальцио-оливина анионы расположены по закону гексагональной плотнейшей упаковки, а катионы центрируют октаэдрические пустоты. Отмеченное выше несоответствие радиуса катиона размеру октаэдрической пустоты при фазовом переходе  $\beta \rightarrow \gamma$  приводит к сильной деформации Са-полиэдров, которая наряду с наименьшей плотностью и наибольшим объемом элементарной ячейки  $\gamma-Ca_2SiO_4$  является причиной часто наблюдаемого рас-

трескивания кристаллов  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (ларнита) при охлаждении. Это явление в технологии силикатов известно как «пыление ларнита».

Общеизвестно, что все вышеперечисленные модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , а также бредигит и мервинит, не устойчивы к воздействию флюидов при понижении температуры и распадаются с образованием широкой гаммы кальциевых гидросиликатов. Принято считать (Тейлор, 1996), что это свойство предопределяется искажениями их реальных структур по сравнению с исходными идеальными моделями. Также общеизвестно, что ларнит вступает в химическую реакцию с водой даже при температурах несколько ниже  $0^\circ\text{C}$ , чего другие вышеупомянутые минералы делать не могут. В частности, известно, что кальцио-оливин способен интенсивно реагировать с водой при  $T > 200^\circ\text{C}$  (Тейлор, 1996). Такое различие в поведении родственных минералов, по-видимому, связано с нарушением локального баланса валентностей на анионах в структуре ларнита (табл. 4). Только в ларните особенности структуры таковы, что происходит очень быстро протекающая (лавинообразная) атака гидроксилами участков с избыточным отрицательным зарядом, и структура ларнита перестраивается (разрушаясь) с целью компенсации дисбаланса локального заряда. Возможно, что 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 цементного камня, чего другие рассмотренные нами кальциевые силикаты не обеспечивают.

В работе Тейлора (Тейлор, 1996) отмечено, что продукты фазовых превращений  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , включая оливиноподобный  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , образуются топотактически, т.е. в определенной кристаллографической ориентации относительно исходного материала, что указывает на их структурное родство. Сравнительный кристаллохимический анализ структур, родственных афтиталиту (глазериту), позволил выявить для всех рассмотренных соединений основной строительный модуль — «глазеритовый» блок  $^{[12]}M(1)^{[6]}M(1')^{[10]}M(2)_2[\text{TO}_4]_2$  с псевдогексагональной симметрией и близким к глазериту расположением атомов. Параметры преобразованных «глазеритовых» блоков и матрицы перехода от элементарных ячеек рассмотренных полиморфов приведены в таблице 5. Каждая из описанных выше

Таблица 5. Матрицы перехода от элементарных ячеек глазеритоподобных соединений к элементарной ячейке афтиталита (глазерита) и параметры преобразованных «глазеритовых» ячеек

| Соединение, формула                    | Матрицы перехода                       |         |          | Параметры «глазеритовой» ячейки (Å, град) |          |          |
|--|--|---------|----------|---|----------|----------|
|  |  |         |          | <i>a</i>                                  | <i>b</i> | <i>c</i> |
|  | $\alpha$                               | $\beta$ | $\gamma$ |   |          |          |
| Арканит $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  | 0                                      | -1      | 0        | 5.763                                     | 5.820    | 7.476    |
|  | 0                                      | 0.5     | 0.5      | 90  | 90       | 119.78   |
|  | 1                                      | 0       | 0        |   |          |          |
| $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$    | 0                                      | -1      | 0        | 5.601                                     | 5.538    | 6.871    |
|  | 0                                      | 0.5     | 0.5      | 90  | 90       | 120.38   |
|  | 1                                      | 0       | 0        |   |          |          |
| $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$    | 0                                      | -1      | 0        | 5.590                                     | 5.510    | 6.842    |
|  | 0                                      | 0.5     | 0.5      | 90  | 90       | 120.48   |
|  | 0.33                                   | 0       | 0        |   |          |          |
| Ларнит                                 | 0                                      | 1       | 0        | 5.502                                     | 5.558    | 6.745    |
|  | $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$        | 0       | -0.5     | 0.5                                       | 90       | 90       |
| Мервинит                               | 0                                      | -1      | 0        | 5.293                                     | 5.363    | 6.627    |
|  | $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ | 0       | 0.5      | -0.5                                      | 88.35    | 90       |
| Бредигит                               | 0.5                                    | 0       | 0        |   |          |          |
|  | 0                                      | -0.5    | 0        | 5.455                                     | 5.335    | 6.739    |
| $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$ | 0                                      | 0.25    | 0.25     | 90  | 90       | 120.75   |
|  | 1                                      | 0       | 0        |   |          |          |
| Кальцио-оливин                         | 0                                      | -1      | 0        | 6.754                                     | 6.544    | 5.074    |
|  | $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$       | 0       | 0.5      | 0.5                                       | 90       | 90       |
|  | 1                                      | 0       | 0        |   |          |          |

структур (рис. 15) отличается способом сочленения соседних блоков, с чем связано различие в размерах и симметрии элементарных ячеек.

В структуре глазерита  $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ , высокотемпературной модификации  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (пр. гр.  $R\bar{3}m1$ ) и мервинита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$  отдельные блоки связаны трансляциями (рис. 15а), исключая в последнем случае незначительное смещение атомов в соседних по оси *a* подъячейках (рис. 11с). Соседние вдоль направлений  $[010]$  и  $[0\bar{1}1]$  «глазеритовые» ячейки-блоки, из которых можно построить структуру мервинита (рис. 11а, б), связаны трансляциями, а вдоль  $[100]$  — отражением в плоскости скользящего отражения  $a_{1/2}$ . Характер комбинаций «глазеритовых»

блоков в структуре мервинита и близость метрики преобразованной элементарной ячейки (табл. 5) и  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (табл. 1) позволяют рассматривать мервинит, с одной стороны, как Са-Мг-силикатный искаженный аналог афгиталита (глазерита)  $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ , а с другой — как природный, также искаженный, Са-Мг-аналог высокотемпературной  $\alpha$ -модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (ее модели с пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ), в структуре которой атомы Са в позиции  $M(1')$  замещены на Мг.

В структурах ромбического арканита  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  и его силикатных Са-аналогов (высокотемпературные модификации  $\alpha'_{H'}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\alpha'_{L'}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ) соседние «глазеритовые» блоки (рис. 15b) связаны отражением в плоскости  $a_{\perp z}$ , а утроение параметра  $a$  элементарной ячейки  $\alpha'_{L'}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  вызвано небольшими смещениями атомов в соседних подъячейках. В структуре  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  соседние «глазеритовые» блоки связаны поворотом вокруг винтовой оси второго порядка  $2_x$ . Структуру кальцио-оливина ( $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) можно рассматривать как производную от структуры глазерита, в которой соседние по оси с глазеритоподобные блоки (рис. 15d) связаны отражением в клиноплоскости  $n_{\perp z}$ , т.е. смещены друг относительно друга на  $1/2Ta$  и  $1/2Tb$ , а в выделенной «глазеритовой» ячейке  $M(1)$ -атомы и Si-тетраэдры (без учета различий в  $x$ -координатах) расположены так же, как и в структуре глазерита (рис. 15a).

Структуру бредигита  $\text{Ca}_7\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4$  также можно построить из «глазеритовых» ячеек (выделены на рис. 13 (a, b) штриховыми линиями) при условии расположения в ее вершинах атомов одного сорта. Вдоль направлений  $[100]$  и  $[010]$  соседние ячейки связаны трансляциями, а вдоль  $[001]$  — отражением в клиноплоскостях  $n_{\perp z}$ . Расположенные на уровне по  $z$  от 0 до  $1/2$  пары блоков связаны с соседней вдоль  $[001]$  аналогичной парой поворотом вокруг горизонтальной оси второго порядка  $2_y$ . Кроме того, в структуре бредигита появляются (без учета небольших смещений атомов) дополнительные элементы псевдосимметрии, связывающие соседние блоки: винтовые оси  $2_1(x)$ , параллельные  $[100]$  и расположенные в точках с координатами  $y$  и  $z$ , соответствующими  $M(1-3)$ - и  $M(1-4)$ -позициям, и зеркальные плоскости симметрии  $m_{\perp y}$  на уровнях  $y = 0$  и  $y = 1/2$ , связывающие блоки вдоль  $[010]$ . Последней операцией можно объединить и соседние «арканитовые» блоки, из которых также может быть построена структура бредигита при условии одинакового заполнения атомами узлов вы-

деленной ячейки и смещения ее начала в позицию  $M(1)$ . Вдоль направления  $[001]$  соседние «арканитовые» блоки связаны поворотной осью  $2_y$ . Параметры «арканитового» блока ( $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ), отмеченного на рисунке 13 (a, b) штрихпунктиром, кратны соответствующим параметрам элементарной ячейки бредигита:  $a' = a$ ,  $b' = b/2$ ,  $c' = c/2$  (табл. 1). Внутри блоков атомы расположены так же, как и в структурах соответственно афгиталита (глазерита) и арканита, а понижение симметрии и одновременное увеличение параметров элементарной ячейки бредигита определяется прежде всего характером укладки выделенных ячеек, а также замещением Са на Мг 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» и «арканитовых» блоков принимают участие и дополнительные элементы псевдосимметрии. Характерная для полиморфов  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  топотаксия обусловлена близостью размеров и симметрии «глазеритовых» блоков (в выделенной «глазеритовой» ячейке 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  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , а с другой — часто встречаемые ассоциации минералов данного ряда. Переход от высокотемпературных  $\alpha'_{H'}$ - и  $\alpha'_{L'}$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  полиморфов к  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  можно отнести к деформационным, без существенной перестройки структуры. Переходы от высокотемпературной гексагональной  $\alpha$ - к ромбической  $\alpha'_{H'}$ -модификации, а также от метастабильной  $\beta$ -модификации к оливиноподобной  $\gamma$ -модификации являются реконструктивными, при которых происходит изменение структурного типа. При этом структура  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (кальцио-оливина) также может быть построена из глазеритоподобных блоков. Сильное понижение плотности и оптических свойств кальцио-оливина по сравнению с другими полиморфами подчеркивает структурное отличие этой модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Авторы выражают благодарность Н.Н. Перцеву за помощь при анализе парагенезисов изучавшихся минералов.

## Литература

- Гобечия Е.Р., Ямнова Н.А., Загов А.Е., Газеев В.М. Кальцио-оливин ( $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). I. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда // Кристаллография. **2008**. Т. 53. Вып. 3. С. 437–441.
- Егоров-Тисменко Ю.К., Соколова Е.В., Смирнова Н.Л., Ямнова Н.А. Кристаллохимические особенности минералов, родственного структурному типу глазерита // Минерал. журнал. **1984**. Т. 6. № 6. С. 3–9.
- Загов А.Е., Газеев В.М., Перцев Н.Н., Гурбанов А.Г., Ямнова Н.А., Гобечия Е.Р., Чуканов Н.В. Природный аналог кальцио-оливина ( $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ): открытие и исследование // Доклады РАН. Геохимия (в печати).
- Ильинец А.М., Бикбау М.Я. Структурный механизм полиморфных превращений двухкальциевого силиката,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Ч. I. Атомное строение полиморфных модификаций // Кристаллография. **1990**. Т. 35. Вып. 1. С. 84–90.
- Тейлор Х.Ф.В. Химия цемента. Пер. с англ. М.: Мир. **1996**. 560 с.
- Barbier J., Hyde B.G. The Structures of the polymorphs of Dicalcium Silicate,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  // Acta Crystallogr. **1985**. V. 41. P. 383–390.
- Bellanca A. Sulla struttura dell'aftitalite // Period. Mineral. **1943**. 14. P. 1–29.
- Brese N.E., O'Keeffe M. Bond valence parameters for solids // Acta Cryst. B. **1991**. V. 47. P. 192–197.
- Bridge T.E. Bredigite, larnite and dicalcium silicates from Marble Canyon // Amer. Mineral. **1966**. V. 51. P. 1768–1774.
- Catti M., Gazzoni G., Ivaldi G. Structures of twinned  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  and of  $\alpha'$ - $\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{SiO}_4$  // Acta Cryst. **1983**. C. 39. P. 29–34.
- Eysel W., Hahn T. Polymorphism and solid solution of  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  // Z. Kristallogr. **1970**. V. 131. P. 322–341.
- Fujino K., Sasaki S., Takáchi Y. and Sadanaga R. X-ray determination of electron distributions in forsterite, fayalite and tephroite // Acta Cryst. **1981**. B. 37. P. 513–518.
- Jost K.H., Ziemer B., Seydel R. Redetermination of the structure of  $\beta$ -dicalcium silicate // Acta Cryst. **1977**. B. 33. P. 1696–1700.
- McGinnety J.A. Redetermination of the structures of potassium sulphate and potassium chromate: the effect of electrostatic crystal forces upon observed bond lengths // Acta Cryst. **1972**. B. 28. P. 2845–2852.
- Midgley C.M. The crystal structure of  $\beta$  dicalcium silicate // Acta Crystallogr. **1952**. V. 5. P. 307–312.
- Miyake M., Morikawa H., Iwai S.I. Structure reinvestigation of the high-temperature form of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  // Acta Cryst. **1980**. B. 36. P. 532–536.
- Moore P.B. Bracelets and Pinwheels: A topological-geometrical approach to the calcium orthosilicate and alkali sulfate structures // Amer. Mineral. **1973**. V. 58. P. 32–42.
- Moore P.B. The glaserite,  $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ , structure type as a «super» dense-packed oxide: evidence for icosahedral geometry and cation-anion mixed layer packings // Neues Jahrb. Mineral. Abhandlungen. **1976**. Bd. 127. N. 2. P. 187–196.
- Moore P.B. Complex crystal structures related to glaserite,  $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$ : evidence for very dense packings among oxysalts // Bull. Mineral. **1981**. V. 104. N. 4. P. 536–547.
- Moore P.B., Araki T. Atomic arrangement of merwinite,  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ , an unusual dense-packed structure of geophysical interest // Amer. Mineral. **1973**. V. 57. P. 1355–1374.
- Moore P.B., Araki T. The crystal structure of bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates // Amer. Mineral. **1976**. V. 61. P. 74–87.
- Mumme W.G., Cranswick L., Chakoumakos B. Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate // Neues Jahrb. Mineral. Abhandlungen. **1996**. Bd. 170(2). P. 171–188.
- Mumme W.G., Hill R.J., Bushnell G.W., Segnit E.R. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases // Neues Jahrb. Mineral. Abhandlungen. **1995**. Bd. 169(1). P. 35–68.
- Okada K., Oosaka J. Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate // Acta Cryst. **1980**. B. 36. P. 919–921.
- Onken H. Verfeinerung der Kristallstruktur von Monticellit // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. **1965**. N. 10. S. 34–44.
- Tilley C.E., Vincent H.C.G. The occurrence of an orthorhombic high temperature form of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (bredigite) in Sawt Hill contact zone and as a constituent of slabs // Mineral. Mag. **1948**. V. 28. P. 255–271.