

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. Ф. КАЗАК, В. А. БЛИНОВ, В. В. ИЛЮХИН,  
академик Н. В. БЕЛОВ

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРАТА ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА — TSH

Гидрат трехкальцевого силиката — один из важных минералов цементного камня; это соединение — наиболее частый продукт гидротермального воздействия на алит — трехкальцевый силикат  $C_3S$  (<sup>1-3</sup>). Его также можно получить при обработке сухого порошка насыщенным паром ( $T \approx 110 - 374^\circ C$  (<sup>3</sup>)), и из смеси менее основного гидрата кальцевого силиката с портландитом в интервале температур  $200 - 350^\circ$  (<sup>4</sup>) (в гидротермальных условиях), а при гидратации  $C_3S$  в тесте (или пасте) TSH может образовываться и при более низких температурах (<sup>5</sup>).

При исходных  $C_3S$  или смеси тоберморитовых фаз плюс CaO в конечных продуктах TSH присутствует совместно с  $\gamma$ -гидратом  $C_2SH$ ,  $\alpha$ -гидратом  $C_2SH$  или портландитом в виде мелких иголок размером до 20 мкм (<sup>1-4</sup>); идентификация каждой фазы возможна лишь по микродифракционным данным. Хотя в (<sup>5</sup>) и других работах Х. Тейлора указывается, что TSH в природе до сих пор не встречен, тем не менее (достаточно неожиданно) монокристаллы этого гидросиликата размером до 1 мм были зафиксированы при гидротермальной обработке минерала сфена  $CaTiSiO_5$  щелочными (литиевыми) растворами (<sup>6</sup>) и, следовательно, TSH может участвовать в природных гидротермальных процессах минералообразования.

Широкий диапазон условий получения TSH и его устойчивость, особенно при низких температурах, постоянный выход в продуктах гидратации цементных силикатов, делали особо желательной его структурную расшифровку.

Первичные оптические и рентгеновские данные с TSH получены на микрообразцах:  $n_c = 1,602 \pm 0,003$ ,  $n_o = 1,590 \pm 0,003$ . Измерения не были однозначными: при параметре вдоль удлинения  $c = 7,5 \text{ \AA}$  в перпендикулярной плоскости можно было выбрать и ромбическую  $C$ -ячейку ( $a = 17,2 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,5 \text{ \AA}$ ), и тригональную ( $a = 10,5 \text{ \AA}$ ). Ограниченность материала и малые размеры монокристаллов не позволяли остановить выбор на одной из них.

На основании этих первичных сведений о TSH и сопоставления его ячейки с ячейкой куспидина в предположении ромбической симметрии в (<sup>7</sup>) была предложена модель TSH, в которой чередующиеся тиллеитовые ленты проложены линейками из спаренных Ca-октаэдров. В более поздней работе (<sup>8</sup>) рассмотрена возможность перестройки тиллеитовой ленты и как следствие реализация (псевдо) гексагонального аспекта структуры TSH.

Необходимые для экспериментальной проверки этих гипотез монокристаллы TSH были выделены в виде игл размером до 10 мм, волокнистых кристаллов и сростков при изучении гидротермальной кристаллизации в системе  $CaO - SiO_2 - Na(OH)^*$ , а также при автоклавной обработке сфена (<sup>9</sup>).

\* См. также работу (<sup>9</sup>).

Экспериментальный материал (иголки толщиной до 0,1 мм) для структурных расшифровок получен предварительно в камере Вейсенберга и затем на автоматическом дифрактометре  $P\bar{1}$  — всего 923 ненулевых

$F_{hkl}^2$  ( $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,07 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение). Параметры гексагональной

ячейки  $c=7,520$ ;  $a=10,024 \text{ \AA}$  совпадают с определенными ранее <sup>(10)</sup>, при ярко выраженном псевдопериоде  $c^1=c/2$ . Отсутствие погасаний оставляло лишь две федоровские группы (ф.г.):  $P3$  или  $P\bar{3}$ .

При анализе трехмерной функции Патерсона  $P(uvw)$  из-за сильного псевдопериода были получены лишь усредненные координаты средних атомов Ca и Si, и дальнейший анализ решал два вопроса:

1) выявить взаимные смещения Ca (и Si), приводящие к появлению слабых рефлексов с  $l=2n+1$ , и

2) определить положения более легких атомов O, главным образом на тройной оси, чтобы решить вопрос, связываются ли Si-тетраэдры в диортогруппу или они изолированы (направлены «носиками» в одну сторону). Разностные синтезы электронной плотности по нечетным отражениям ( $l=2n+1$ ) позволили уловить сдвиг «тяжелых» из псевдочастных положений ( $z=0, 1/4, 1/2, 3/4$ ) и отыскать атомы O из «донышек», т. е. граней Si-тетраэдров, перпендикулярных оси  $z$  (при  $R=0,17$ ).

На этой стадии большую роль сыграли разностные  $F^2$ -ряды, построенные по коэффициентам  $(F')^2 = F_{\text{экс}}^2 - F_{(\text{Ca+Si})}^2$  и доставившие информацию о патерсоновских векторах Ca—O, Si—O, O—O. Анализ расположения максимумов двух первых типов решил вопрос в пользу диортогруппы. Попутно подтвердились позиции остальных атомов O.

Уточнение методом наименьших квадратов позиционных параметров привело к  $R_{hkl}=0,075$  при  $R_{l=2n}=0,056$  и  $R_{l=2n+1}=0,186$ . Последний подчеркивает недостаточно высокую точность оценки интенсивностей слабых рефлексов, вклад в которые определяется смещением атомов из псевдочастных положений. Координаты базисных атомов и межатомные расстояния сведены в табл. 1 и 2 (ф.г.  $P3$ ). Крупные катионы Ca локализованы в относительно нечастых для них Ca-октаэдрах: Ca<sub>1</sub>—O=2,27—2,48, Ca<sub>2</sub>—O=2,34—2,67, Ca<sub>3</sub>—O=2,31—2,61, Ca<sub>4</sub>—O=2,29—2,49 Å; атомы Si — в обычных кислородных тетраэдрах: Si<sub>1</sub>—O=1,54—1,60, Si<sub>2</sub>—O=1,60—1,71 при ребрах O—O=2,52—2,68 и 2,63—2,78 Å соответственно. Баланс валентности по Паулингу дан табл. 3. На атомах O<sub>1</sub>—O<sub>6</sub> сходятся по два валентных усилия, на атомах O<sub>7</sub>—O<sub>10</sub> — по одному, и это позволяет считать последние группами OH. В TSH, в отличие от ряда гидратов цементных силикатов (афвиллит, α-гидрат C<sub>2</sub>S, ксонотлит), гидроксильные группы не участвуют в окружении Si-ядра, будучи общими вершинами трех Ca-октаэдров. Не зафиксировано в структуре и «нейтральных» молекул H<sub>2</sub>O.

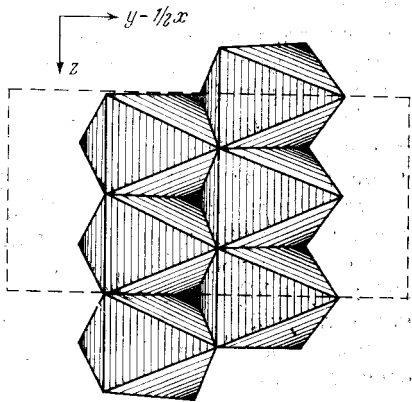


Рис. 1. TSH. Спаренная лента — ленточка из Ca-октаэдров

Прямая расшифровка кристаллической структуры TSH подтвердила один из рассмотренных в <sup>(8)</sup> вариантов, а именно тригональный. Основной архитектурной деталью гидрата трехкальцевого силиката можно считать чисто кальциевые ленты — сдвоенные колонки из Ca-октаэдров (в чистом виде они были встречены в тинаксите); тянутся колонки в направ-

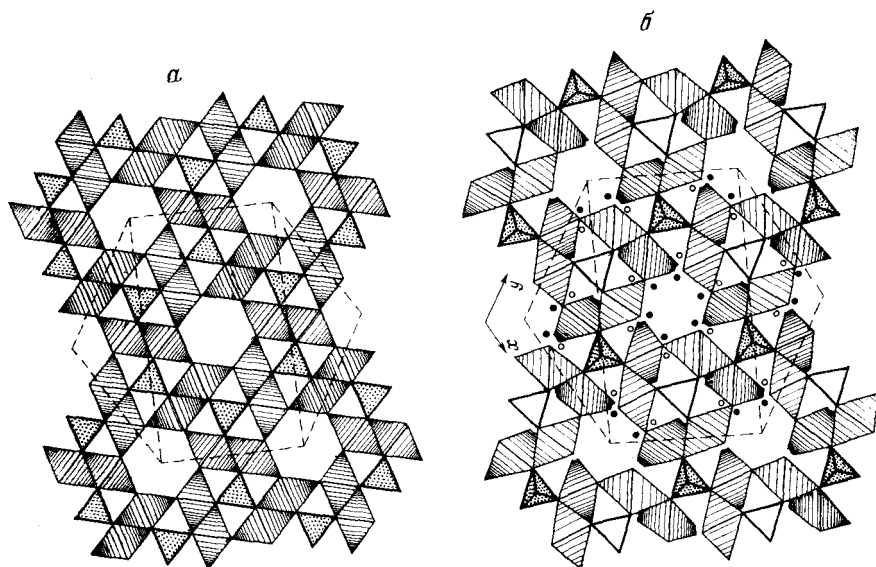


Рис. 2. TSH. Идеальный (а) и реальный (б) мотивы структуры в проекции на (001)

лении оси  $c$  (рис. 1) и, соединяясь между собой, образуют трехмерный остов структуры с каналами двух типов (рис. 2): широкие с шестиугольным сечением и более узкие с треугольным. На ячейку приходится по одному гексагональному каналу и по два треугольных. Заселены каналы по-разному: более широкие пустые, в узких помещаются две кристаллографически независимые диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Соответственно у треугольных стенки «сложены» атомами  $\text{O}$ , у шестиугольных — группами  $\text{OH}$ . Тем самым TSH-лента, в отличие от аналогичных лент в тиваксите, тилеите и кусиндине, неоднородна по выполняющим ее анионам: осевая средняя линия спаренной линейки — это атомы  $\text{O}$  из общих ребер  $\text{Ca}$ -октаэдров; вершины же  $\text{Ca}$ -октаэдров — связующие двух линейек — это группы  $\text{OH}$ . Поскольку из 6 лигандов октаэдра три — это  $\text{OH}$ , то общую формулу линейки можно записать в виде  $\text{CaO}_3(\text{OH})_3 + \text{CaO}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{O}_4(\text{OH})_6$ . Тем самым для  $\text{Ca}$ -остова получаем  $\text{Ca}_6\text{O}_6(\text{OH})_6$ , где все атомы  $\text{O}$  из «донышек»  $\text{Si}$ -тетраэдров участвуют в  $\text{Ca}$ -октаэдрах. Добавление диортогруппы с единственным «независимым» от  $\text{Ca}$  мостиковым  $\text{O}$  приводит к развернутой формуле TSH:  $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_{6+1})(\text{OH})_6$ . Наличие в одной ленте и  $\text{O}$ , и  $\text{OH}$  делает ее схожей с лентой в  $\text{Ca}$ -хондродите, где отмечается полуслой из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , и с лентой фазы  $\text{Y}$ , в которой ленты оливнинового и тиллентового типа сшиваются группами  $\text{OH}$ .

TSH. Координаты атомов

Таблица 1

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$
$\text{Ca}_1$	0,663	0,043	-0,014	$\text{O}_2$	0,333	0,666	0,242
$\text{Ca}_2$	0,667	0,041	0,486	$\text{O}_3$	0,598	0,151	0,247
$\text{Ca}_3$	0,047	0,386	0,233	$\text{O}_4$	0,599	0,156	0,768
$\text{Ca}_4$	0,047	0,376	0,740	$\text{O}_5$	0,152	0,556	-0,006
$\text{Si}_1$	0,666	0,333	0,713	$\text{O}_6$	0,154	0,555	0,518
$\text{Si}_2$	0,666	0,333	0,258	$\text{O}_7$	0,222	0,300	0,229
$\text{Si}_3$	0,333	0,666	0,024	$\text{O}_8$	0,217	0,285	0,745
$\text{Si}_4$	0,333	0,666	0,446	$\text{O}_9$	0,928	0,203	-0,007
$\text{O}_1$	0,666	0,333	0,491	$\text{O}_{10}$	0,936	0,198	0,483

## TSH. Межатомные расстояния, Å

Са-октаэдры											
Ca <sub>1</sub> —O <sub>4</sub>	2,27	Ca <sub>2</sub> —O <sub>10</sub>	2,34	Ca <sub>3</sub> —O <sub>7</sub>	2,31	Ca <sub>4</sub> —O <sub>8</sub>	2,29				
O <sub>9</sub>	2,31	O <sub>3</sub>	2,38	O <sub>5</sub>	2,33	O <sub>8</sub>	2,31				
O <sub>8</sub>	2,32	O <sub>7</sub>	2,38	O <sub>3</sub>	2,35	O <sub>4</sub>	2,44				
O <sub>7</sub>	2,32	O <sub>8</sub>	2,40	O <sub>9</sub>	2,42	O <sub>9</sub>	2,45				
O <sub>5</sub>	2,34	O <sub>6</sub>	2,41	O <sub>10</sub>	2,50	O <sub>5</sub>	2,47				
O <sub>3</sub>	2,48	O <sub>4</sub>	2,67	O <sub>6</sub>	2,61	O <sub>10</sub>	2,49				

Si-тетраэдры											
Si <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	1,54	Si <sub>2</sub> —O <sub>1</sub>	1,71	Si <sub>3</sub> —O <sub>2</sub>	1,67	Si <sub>4</sub> —O <sub>2</sub>	1,53				
O <sub>4</sub>	1,60(3)	O <sub>3</sub>	1,60(3)	O <sub>5</sub>	1,60(3)	—O <sub>6</sub>	1,66(3)				
O <sub>1</sub> —O <sub>3</sub>	2,52(3)	O <sub>1</sub> —O <sub>3</sub>	2,63(3)	O <sub>2</sub> —O <sub>5</sub>	2,59(3)	O <sub>2</sub> —O <sub>6</sub>	2,56(3)				
O <sub>4</sub> —O <sub>4</sub> *	2,68(3)	O <sub>3</sub> —O <sub>3</sub> *	2,78(3)	O <sub>5</sub> —O <sub>5</sub> *	2,75(3)	O <sub>6</sub> —O <sub>6</sub> *	2,72(3)				

Примечания. Звездочкой отмечены атомы, связанные с базисными операцией симметрии. В скобках указано количество приведенных расстояний.

Таблица 3

## TSH. Баланс валентностей

Анион	Катион													
	Ca <sub>1</sub>	Ca <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub>	Ca <sub>4</sub>	Si <sub>1</sub>	Si <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub>	Si <sub>4</sub>	$\sum \frac{\omega_i/n_i}{\text{без учета H}}$	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	$\sum \frac{\omega_i}{n_i}$
O <sub>1</sub>					1	1			2					2
O <sub>2</sub>							1	1	2					2
O <sub>3</sub>	2/6	2/6	2/6			1			2					2
O <sub>4</sub>	2/6	2/6		2/6	1				2					2
O <sub>5</sub>	2/6		2/6	2/6			1		2					2
O <sub>6</sub>		2/6	2/6	2/6				1	2					2
O <sub>7</sub>	2/6	2/6	2/6						1	1				2
O <sub>8</sub>	2/6	2/6		2/6					1		1			2
O <sub>9</sub>	2/6		2/6	2/6					1			1		2
O <sub>10</sub>		2/6	2/6	2/6					1				1	2

Размеры шестиугольного канала таковы ( $d \sim 2,7 \text{ \AA}$ ), что в них могут помещаться либо крупные катионы, либо дополнительные молекулы H<sub>2</sub>O. Именно последнее обстоятельство (при несовершенной осушке TSH) могло быть причиной различного количества H<sub>2</sub>O, указываемого в формуле соединения, — от 3 до 4 (<sup>1-5, 10</sup>).

Авторы приносят глубокую благодарность А. А. Воронкову за обсуждение результатов и интерес к работе.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
25 VI 1974

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. E. Bessey, Rep. Building Res. Board. AMSO, London, 1933, p. 25. <sup>2</sup> G. E. Bessey, Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm, 1938, p. 178. <sup>3</sup> N. B. Keevil, T. Thorvaldson, Canad. J. Res., v. B 14, 20 (1936). <sup>4</sup> E. P. Flint et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., v. 21, 617 (1938). <sup>5</sup> Г. Ф. Тейлор, Химия цемента, ИЛ, 1969. <sup>6</sup> В. А. Блинов и др., Мин. сборн. Львовск. геол. общ., т. 28, в. 2 (1974). <sup>7</sup> X. С. Мамедов и др., ДАН, т. 126, 151 (1959). <sup>8</sup> Н. В. Белов, Мин. сборн. Львовск. геол. общ., т. 18, в. 1 (1964). <sup>9</sup> Л. В. Балкевич и др., Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, т. 72, 139 (1973). <sup>10</sup> E. R. Buekle et al., J. Chem. Soc., 1958, 1351.