

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЁЛЛЬМАННИТА, Ca₆Al₃(OH)₁₈[Na(H₂O)₆](SO₄)₂·6H₂O, В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ –173 ДО 60 °С

Пёльманнит, Ca₆Al₃(OH)₁₈[Na(H₂O)₆](SO₄)₂·6H₂O, был найден в пирометаморфических породах формации Хатрурим в ассоциации с ларнитом, браунмиллеритом, джасмундитом, катонитом, портландитом, куцелитом и гидрокальцитом (Britvin et al., 2022). Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры и термического поведения минерала методом монокристаллической терморентгенографии в условиях отрицательных температур.

Пёльманнит относится к семейству Ca–Al слоистых двойных гидроксидов (Pöllmann, 2017). Согласно современной минералогической классификации, минерал можно отнести к группе гидрокальмита, подразделу Ca–Al надгруппы гидроталькита (Mills et al., 2012). Синтетические соединения, родственные гидрокальмиту, в минералогии цемента описываются как «AFm-фазы» (Rives, Ulibarri, 1999). Цемент представляет собой один из наиболее распространенных материалов в строительной и гражданской инженерии. Цементы на основе алюмината кальция играют ключевую роль благодаря своей способности быстро набирать прочность, даже при низких температурах, а также высокой химической устойчивости. В процессе гидратации они способны образовывать AFm-фазы. Эти вещества встречаются в различных природных условиях, легко поддаются синтезу и являются универсальными материалами (Rives, Ulibarri, 1999; Runcevski et al., 2012; Rossi et al., 2020). В частности, пёльманнит также является природным аналогом синтетического соединения, известного под названием “U phase” (e.g., Dosch and Zur Strassen 1967; Li et al. 1996; Donatello et al. 2013).

Кристаллическая структура пёльманнита ($a = 9.9545(2)$, $c = 30.1961(7)$ Å, $V = 2591.47(9)$ Å³, $Z = 3$, 20 °С, пространственная группа $R\bar{3}$) представлена бруситоподобными слоями [Ca₂Al(OH)₂(H₂O)₂], состоящими из октаэдров алюминия [Al(OH)₆] и кальциевых семивершинных полиэдров [Ca(OH)₆(H₂O)]. Межслоевое пространство занято катионами натрия и калия, занимающих одну позицию, координированную шестью атомами кислорода, а также молекулами воды и неупорядоченными тетраэдрами SO₄. Пёльманнит является первым Ca–Al представителем надгруппы гидроталькита, содержащим катионы Na⁺ в межслоевом пространстве. При нагревании пёльманнит испытывает стабильное термическое расширение ($\alpha_a = 14.2(6)$, $\alpha_c = 24.8(6)$, $\alpha_V = 53.3(1) \times 10^{-6}$ °С⁻¹), максимальное перпендикулярно слоям. Расстояния Al–O, S–O практически не изменяются при нагреве, в то время как полиэдры кальция, калия и натрия незначительно увеличиваются. Основные изменения видны в водородных связях: $d(H\cdots O) = 2.100 \div 2.560$ Å.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 24-17-00228). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Литература

- Britvin S. N., Murashko M. N., Krzhizhanovskaya M. G., Vapnik Y., Vereshchagin O. S., Vlasenko N. S. Poellmannite, IMA 2021-109 // Mineralogical Magazine, 2022. V. 86. P. 359–362.
- Donatello S., Fernández-Jimenez A., Palomo A. Very high-volume fly ash cements. Early age hydration study using Na₂SO₄ as an activator // J Amer Ceram Soc, 2013. V. 96. P. 900–906.
- Dosch W., and Zur Strassen H. An alkali-containing calcium aluminate sulfate hydrate // Zement-Kalk-Gips, 1967. V. 20. P. 392–401 (in German).
- Li G., Le Bescop P., Moranville M. The U phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na₂SO₄ // Cement Concrete Res., 1996. V. 26. P. 27–33.
- Mills S. J., Christy A. G., Génin J.-M. R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // Mineral Mag, 2012. V. 76. P. 1289–1336.
- Rives V., Ulibarri M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates // Coordin Chem Rev, 1999. V. 181. P. 61–120.
- Rossi T. M., Campos J. C., Souza M. M. V. M. Synthesis and Characterization of Hydrocalumite: Influence of Aging Conditions on the Structure, Textural Properties, Thermal Stability, and Basicity // Clays Clay Miner, 2020. V. 68. P. 273–286.
- Runcevski T., Dinnebier R. E., Magdysyuk O. V., Pöllmann H. Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data // Acta Crystallogr B, 2012. V. 68. P. 493–500.
- Pöllmann H. (ed.) Cementitious Materials. Composition, Properties, Application // De Gruyter, Berlin. 500 p.