



КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЁЛЛЬМАННИТА, $\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -173 ДО 60°C



Копылова Ю.О.¹, Бритвин С.Н.¹, Мурашко М.Н.¹, Кржижановская М.Г.¹, Вапник Е.², Верещагин О.С.¹, Власенко Н.С.¹

¹Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

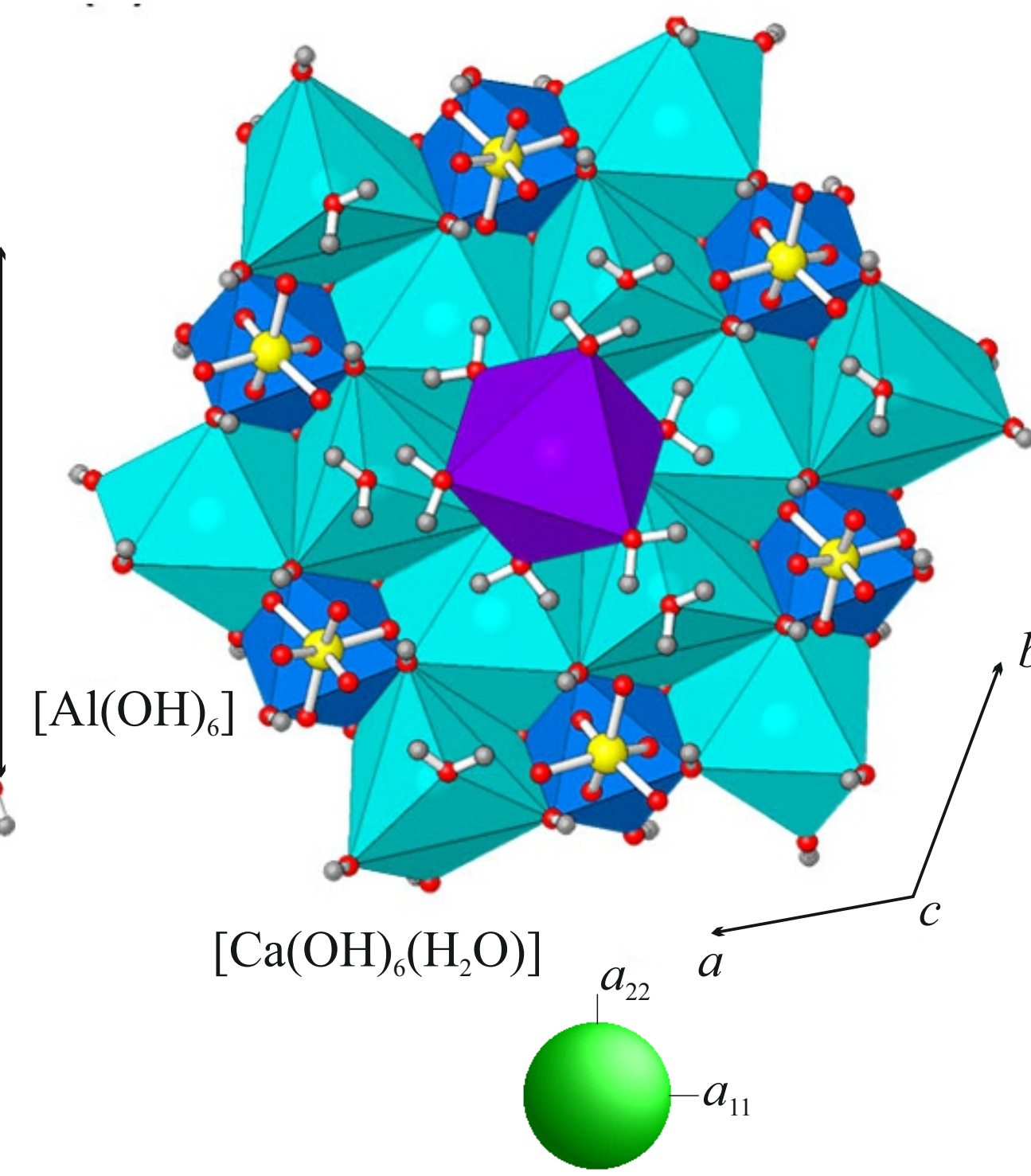
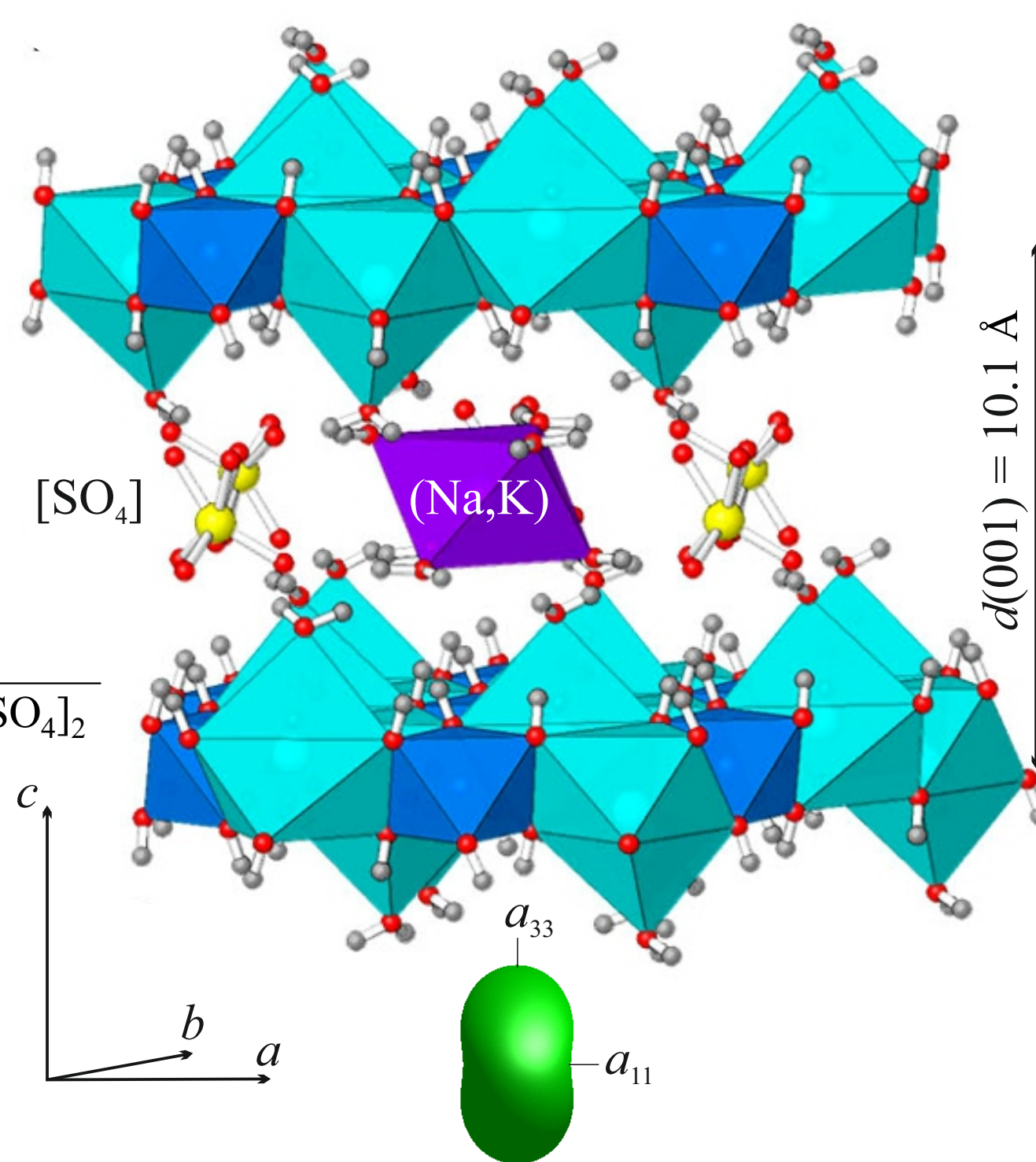
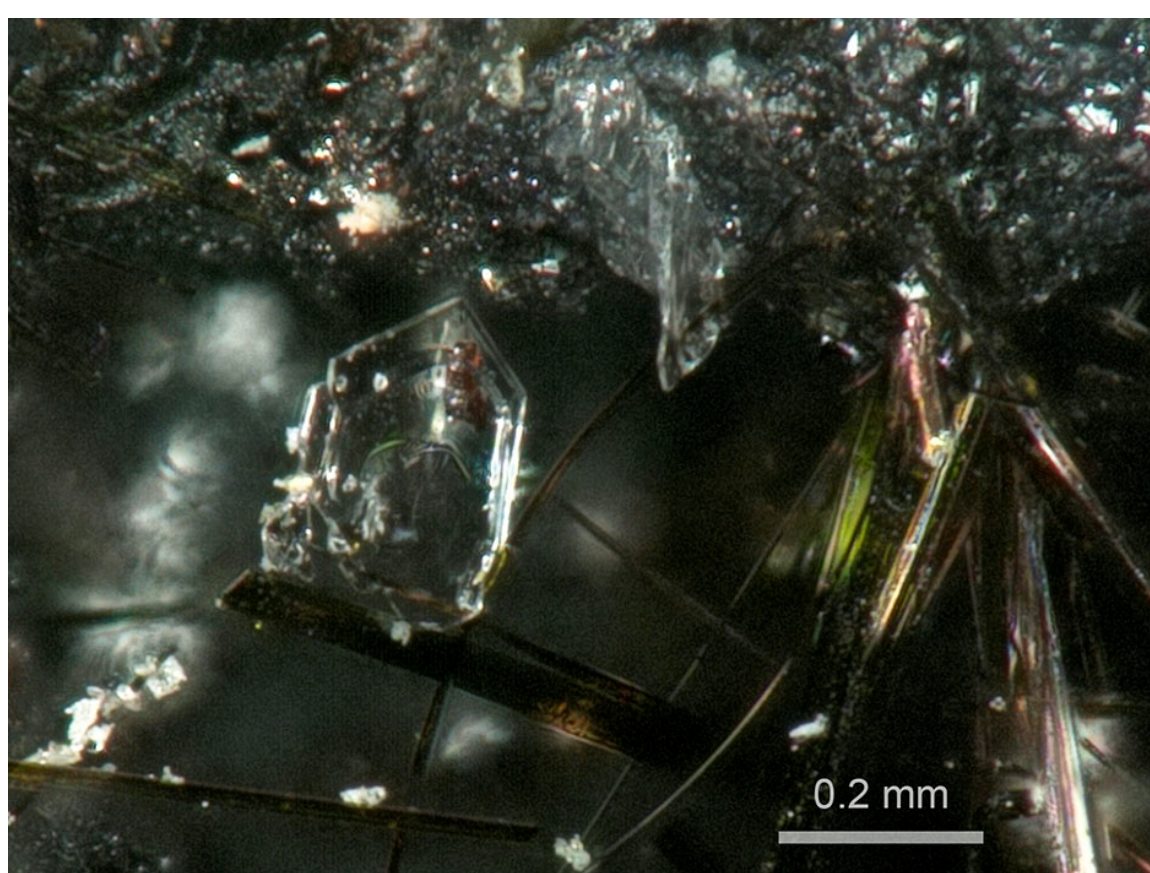
²Университет имени Бен-Гуриона, Негев, Израиль

yuliua.kopylova@gmail.com

Пёльманнит, $\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, был найден в пирометаморфических породах формации Хатрурим в ассоциации с ларнитом, браунмиллеритом, джасмундитом, катоитом, портландитом, куцелитом и гидрокальюмитом (Britvin et al., 2022).

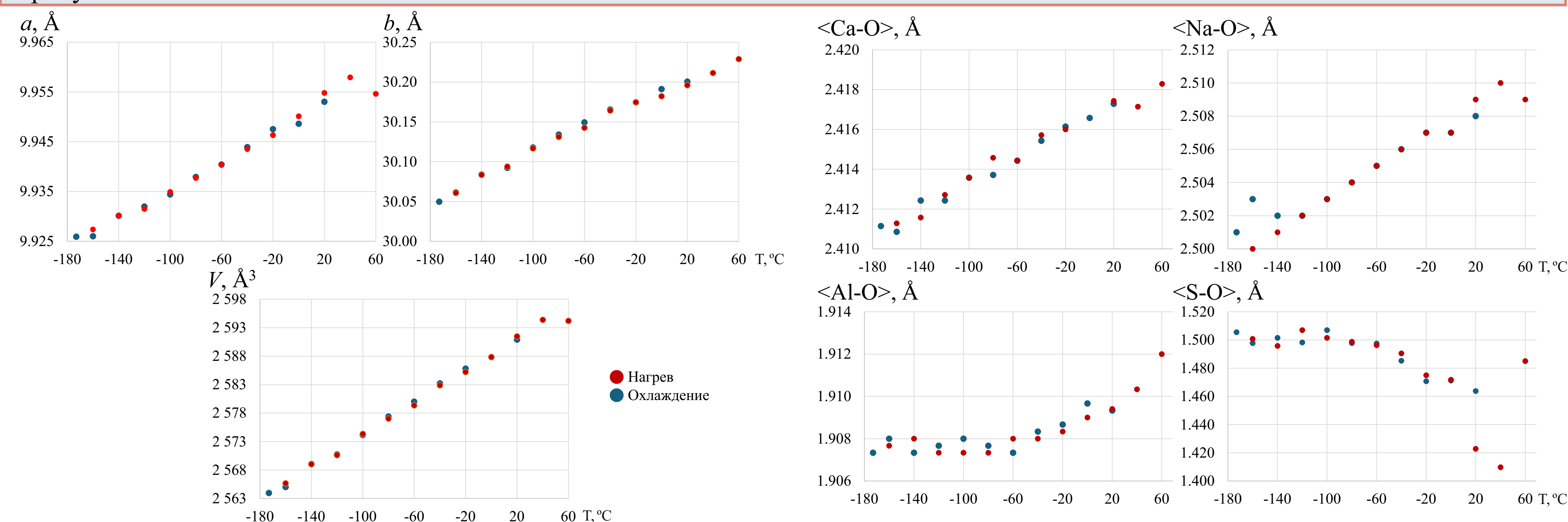
Пёльманнит относится к семейству Ca-Al слоистых двойных гидроксидов (Pöllmann, 2017), группе гидрокальюмита, подразделу Ca-Al надгруппы гидроталькита (Mills et al., 2012). Пёльманнит является природным аналогом синтетического соединения “U phase” (e.g., Dosch and Zur Strassen 1967; Li et al. 1996; Donatello et al. 2013).

Кристаллическая структура пёльманнита представлена бруситоподобными слоями $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, состоящими из октаэдров алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и кальциевых семивершинных полиэдров $[\text{Ca}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})]$. Межслоевое пространство занято катионами натрия и калия, занимающих одну позицию, координированную шестью атомами кислорода, а также молекулами воды и неупорядоченными тетраэдрами SO_4 . Пёльманнит является первым Ca-Al представителем надгруппы гидроталькита, содержащим катионы Na^+ в межслоевом пространстве.



Формула	$[\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{Na}_{0.73}\text{K}_{0.27})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2$
Сингония, пр. гр.	Тригональная, $R\text{-}3c$
a, c (Å)	9.9643(2), 30.2212(7)
V (Å ³)	2598.6(1)
Z	3
D_x (г см ⁻³)	2.038
Дифрактометр, излучение	Synergy-S, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Температура (K)	296
R_1	0.0290

Кристалл пёльманнита размером $0.06 \times 0.06 \times 0.02$ мм исследован методом монокристаллической рентгеновской дифракции в интервале температур от -173 до 60°C на дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction Synergy-S. Охлаждение осуществлялось с использованием жидкого азота. Структурные данные обработаны в программе Olex2 (Dolomanov et al. 2003). Коэффициенты теплового расширения и изображения фигур их тензоров получены в программном комплексе ThetaToTensor (Bubnova et al., 2013). При нагревании минерал испытывает стабильное термическое расширение ($\alpha_a = 14.2(6)$, $\alpha_c = 24.8(6)$, $\alpha_v = 53.3(1) \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), максимальное перпендикулярно слоям. Расстояния Ca–O, Na–O, Al–O, S–O увеличиваются при нагреве, в то время как полиэдр серы уменьшается.



Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-17-00228).

Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

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.

Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor TTT) // Glas Phys Chem. 2013. V. 39. P. 347–350.

Dolomanov O.V., Blake A.J., Champness N.R., Schröder M. OLEX: new software for visualization and analysis of extended crystal structures // J Appl Crystallog, 2003. V. 36. P. 1283–1284.

Donatello S., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Very high-volume fly ash cements. Early age hydration study using Na_2SO_4 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 Na_2SO_4 // 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.

Pöllmann H. (ed.) Cementitious Materials. Composition, Properties, Application // De Gruyter, Berlin. 500 p.

РНФ