

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭТТРИНГИТА

© 2021 г. Л. П. Огородова<sup>a, \*, \*\*</sup>, Ю. Д. Гриценко<sup>a, b</sup>, Д. А. Косова<sup>c</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>a</sup>,  
Л. В. Мельчакова<sup>a</sup>, Д. А. Ксенофонов<sup>a</sup>, С. К. Дедушенко<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,  
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

<sup>c</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: logor@geol.msu.ru

\*\*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 26.11.2020 г.

Проведено изучение природного гидросульфалоюмината кальция  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  – эттрингита (Н'Чванинг, Калахари, ЮАР) методами порошковой рентгенографии, ИК- и КР-спектроскопии, термического анализа и калориметрии. Изучен процесс термического преобразования эттрингита с привлечением результатов ИК- и КР-спектроскопии. На дифференциальном сканирующем калориметре “NETZSCH DSC 204 F1” (Германия) измерены энтальпии поэтапной дегидратации минерала. На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве “СЕТАРАМ” (Франция) методом расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования эттрингита из элементов  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -17525 \pm 40 \text{ кДж/моль}$ . Оценена энтальпия образования железодомиантного аналога эттрингита  $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ :  $-16649 \pm 59 \text{ кДж/моль}$ .

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, сканирующая калориметрия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия дегидратации, энтальпия образования, эттрингит

**DOI:** 10.31857/S0016752521100058

### ВВЕДЕНИЕ

Эттрингит – гидросульфалоюминат кальция  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , встречается в природе как вторичный минерал в богатых кальцием изверженных породах или в осадочных породах, подвергшихся метаморфическим изменениям. В сфере хозяйственной жизнедеятельности человека внимание к этому минералу определяется рядом его физико-химических свойств и в первую очередь тем, что эттрингит является важной составной частью цементного камня, образующегося при отвердевании цементной смеси, и определяет формирование его ранней прочности и долговечности (Коротких, Чернышев, 2008; Кафтаева, Рахимабаев, 2013; Кузнецова и др., 2015). Однако, если эттрингит образуется в уже сформировавшейся, упрочнившейся структуре, например, при сульфатной коррозии цементного камня, то его образование может быть причиной разрушения (растрескивания) бетона, по этой причине это соединение называют также – цементной бациллой. К полезным свойствам эттрингита следует отнести

способность к иммобилизации тяжелых металлов при очистке сточных вод (Albino et al., 1996; Gougar et al., 1996; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Chrysochoou, Dermatas, 2006), а также перспективную возможность его использования в качестве накопителя тепловой энергии в энергетических установках будущего (Struble, Brown, 1986; Ndiaye et al., 2017; Chen et al., 2019). Вполне вероятно, что перечисленными свойствами далеко не исчерпываются все особенности этого минерала, что и стимулирует дальнейшее и более подробное изучение его физико-химических, в том числе термодинамических, свойств.

Структура эттрингита состоит из бесконечных колонок полиэдров  $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ , образованных октаэдрами  $\{\text{Al}(\text{OH})_6\}^{3-}$  и тримерами Са-центрированных рёберно связанных полиэдров  $\{\text{Ca}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2-}$ , и расположенных между ними каналов, заполненных анионами  $[\text{SO}_4]^{2-}$  и молекулами воды (Skoblinkskaya et al., 1975). Минерал кристаллизуется в тригональной сингонии,

пространственная группа  $P31c$ . В структуре эттрингита возможны ионные замещения в позициях  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ . В первом случае это трех- и четырехвалентные катионы, например,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ; во втором —  $AsO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $WO_4^{2-}$  и т.д., по некоторым данным (Albino et al., 1996; Gougar et al., 1996) возможны замещения и гидроксильных групп на  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ .

К настоящему времени имеется немало работ, посвященных изучению эттрингита природного происхождения и его синтетического аналога, однако большая доля работ приходится на исследование синтетического вещества. Изучение структуры и определение параметров элементарной ячейки проведено в (Moore, Taylor, 1970; Skoblinkskaya, Krasilnikov, 1975; Skoblinkskaya et al., 1975; Warren, Reardon, 1994; Barnett et al., 2000; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Hartman, Berliner, 2006; Hartman et al., 2006; Olgun et al., 2007; Yang, Guo, 2011; Scholtzova et al., 2015). Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии исследованы образцы эттрингита природного и искусственного происхождения (Myneni et al., 1998; Perkins, Palmer, 1999; Barnett et al., 2002; Deb et al., 2003; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Renaudin et al., 2007; Frost et al., 2013; Scholtzova et al., 2015). В значительном количестве работ присутствует информация о поведении природного и синтетического эттрингита при нагревании (Skoblinkskaya et al., 1975; Grounds et al., 1985; Hall et al., 1996; Perkins, Palmer, 1999; Antao et al., 2002; Zhou, Glasser, 2001; Zhou et al., 2004; Álvarez-Ayuso, Nugteren, 2005; Möschner et al., 2009; Drebushchak et al., 2013; Frost et al., 2013; Fridrichová et al., 2016; Jiménez, Prieto, 2015). Сведения о термодинамических свойствах эттрингита ограничены результатами единственной экспериментальной работы, касающейся растворимости этого вещества (Perkins, Palmer, 1999) и оценочными величинами энтальпии и энергии Гиббса образования (Vieillard, Rassineux, 1999; Möschner et al., 2008; Lothenbach et al., 2008; Möschner et al., 2009).

Целью настоящей работы явилось физико-химическое и калориметрическое изучение природного образца эттрингита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на образце эттрингита с марганцеворудного поля Калахари (Курумман, рудник Н'Чванинг, ЮАР). Это марганцевое месторождение является одним из самых известных месторождений полезных ископаемых в Южной Африке. Большую часть минералов составляют кальций-марганцевые силикаты, в значительном количестве присутствуют сульфаты, карбонаты и бораты. Общими компонентами

всех минералов являются калий, натрий, магний и железо. Особенностью, которая делает Калахарское марганцевое месторождение уникальным, является наличие большого количества редких минеральных видов. Так в шахте Н'Чванинг II были обнаружены штурманит, хаусманнит, гаудефрит, гидроксипофиллит и таумасит. Минералы группы эттрингита на этом месторождении локализируются в гидротермально-измененных марганцевых рудах, состоящих из браунита, биксбиита, хаусманнита, марокита и гематита вместе с небольшим количеством кальцита.

Для исследований был выбран крупный призматический зональный кристалл эттрингита размером  $2 \times 0.5$  мм. Внешняя зона кристалла светло-желтого цвета и размером около 0.7 мм образована железосодержащим эттрингитом, центральная часть образца сложена прозрачным бесцветным эттрингитом. Последующие физико-химические и термохимические исследования были выполнены на образце, выпиленном из внутренней зоны кристалла.

*Рентгенографическое изучение* проведено на порошковом дифрактометре "STOE-STADI MP" (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $CoK\alpha_1$ -излучение ( $\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$ ). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял  $5^\circ$  по углу  $2\theta$  с шириной канала  $0.02^\circ$ . Рентгендифракционный спектр вещества (рис. 1) показал его принадлежность к эттрингиту в соответствии с базами данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-0646) и RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R070208).

*ИК-спектроскопическое изучение* проведено на Фурье-спектрометре "ФСМ-1201" (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$  с точностью определения частот  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле. Полученный спектр ИК-поглощения (рис. 2а) согласуется с результатами работ (Frost et al., 2013; Chukanov, 2014; Scholtzová et al., 2015). В высокочастотной области ИК-спектра эттрингита зарегистрированы две полосы поглощения — широкая с максимумом при  $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$  и узкая с максимумом при  $3636 \text{ см}^{-1}$ , которые согласно (Frost et al., 2013; Scholtzová et al., 2015) относятся к антисимметричным валентным колебаниям ОН-групп молекул воды и к антисимметричным валентным колебаниям гидроксильных групп, координирующих катион алюминия в комплексе  $[Al(OH)_6]^{3-}$  соответственно. Интенсивная узкая полоса при  $1675 \text{ см}^{-1}$  со слабо выра-

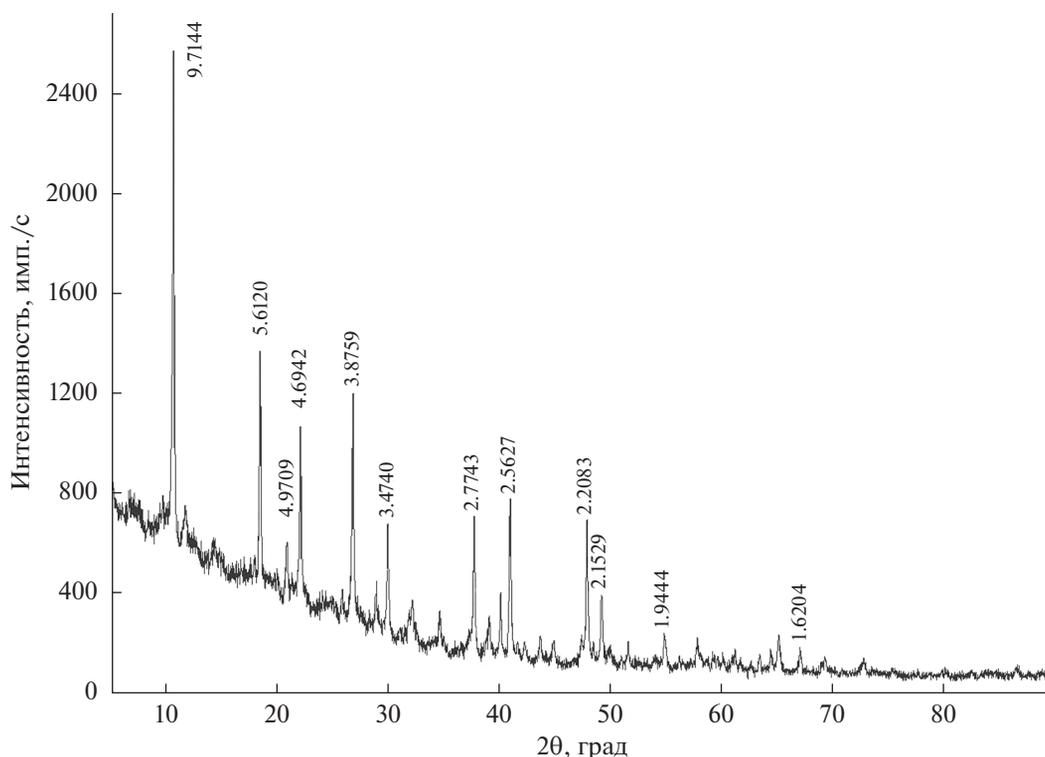


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма изученного этрингита, межплоскостные расстояния указаны в Å.

женным плечом при  $\sim 1637 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Интенсивное поглощение с максимумом при  $1113 \text{ см}^{-1}$  связано с антисимметричными валентными колебаниями  $\text{SO}_4$ -тетраэдров. Слабо интенсивная узкая полоса при  $990 \text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям тетраэдров  $[\text{SO}_4]^{2-}$ . Полосы поглощения с максимумами при  $851$ ,  $618$  и  $421 \text{ см}^{-1}$  связываются с деформационными колебаниями в структурной группе  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Полоса поглощения при  $541 \text{ см}^{-1}$  приписывается валентным колебаниям S—O.

*КР-спектроскопическое изучение* выполнено на рамановском микроскопе “EnSpector R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла  $532 \text{ нм}$ , выходная мощность луча — около  $10 \text{ мВт}$ , голографическая дисперсионная решетка имела  $1800 \text{ штр./мм}$ , спектральное разрешение составляло  $6 \text{ см}^{-1}$ , диаметр фокального пятна —  $10 \text{ мкм}$  при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от  $100$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$  на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение 3 секунд при усреднении по 40 экспозициям. Спектр комбинационного рассеяния изученного этрингита (рис. 3а) согласуется со спектрами, полученными для природных и синтетических образцов (Deb et al., 2003; Renaudin et al., 2007; Frost et al., 2013). В диапазоне

$3400\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$  зарегистрированы две линии рассеяния: широкая интенсивная с максимумом  $3461 \text{ см}^{-1}$  и узкая при  $3636 \text{ см}^{-1}$ . В упомянутых выше работах эти линии относят к валентным колебаниям OH-групп, ассоциированных в молекулы воды (первая линия) и гидроксильных групп комплекса  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  (вторая линия). Слабо интенсивная линия при  $1121 \text{ см}^{-1}$  приписывается антисимметричным валентным колебаниям, а самая интенсивная узкая линия при  $987 \text{ см}^{-1}$  приписывается симметричным валентным колебаниям тетраэдров  $[\text{SO}_4]^{2-}$ . Линии рассеяния с частотами  $618$  и  $456 \text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\text{SO}_4$ -тетраэдров. Расположенная между ними линия с частотой  $551 \text{ см}^{-1}$  приписывается колебаниям комплекса  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Линии с частотами  $348 \text{ см}^{-1}$  (очень слабая) и  $205 \text{ см}^{-1}$  (средней интенсивности) относят к решеточным колебаниям.

*Термическое поведение* минерала изучено на термовесах “NETZSCH TG 209 F1” (Германия) и дифференциальном сканирующем калориметре “NETZSCH DSC 204 F1” (Германия) в потоке азота ( $40 \text{ мл мин}^{-1}$ ) со скоростью нагревания  $10 \text{ К/мин}$ . Термогравиметрическое исследование выполнено на образце массой  $9.34 (\pm 2 \times 10^{-2}) \text{ мг}$ . Термовесы откалиброваны по температуре плавления стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn 99.999% чистоты). Погрешность определения

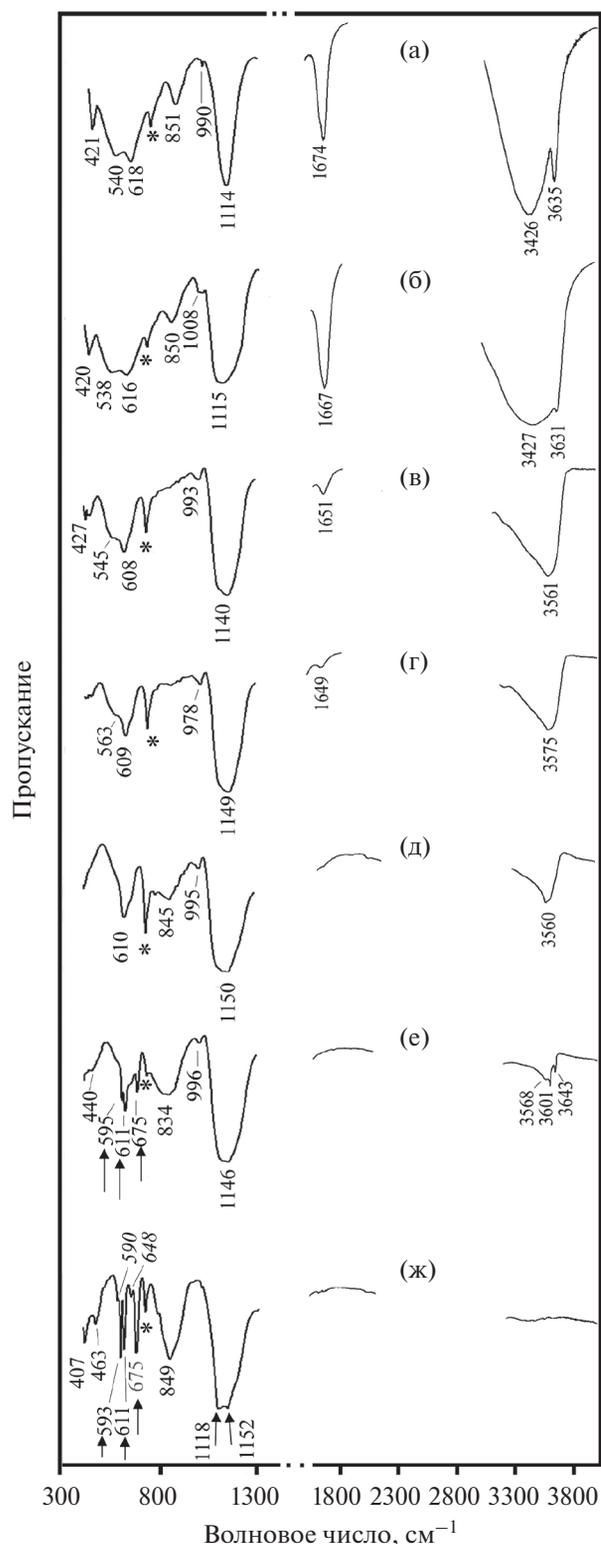
температуры составила  $\pm 0.1$  К. Калориметр DSC откалиброван по температуре и энтальпии фазовых переходов стандартных веществ ( $C_6H_{12}$ , Hg, Ga,  $KNO_3$ , In, Sn, Bi, чистота 99.999%) (Kosova et al., 2016). Образцы с массой 8–10 ( $\pm 2 \times 10^{-2}$ ) мг были запрессованы в стандартные алюминиевые тигли с пробитой крышкой.

На ТГ и ДСК кривых (рис. 4, 5) зафиксирован процесс потери массы, связанный с дегидратацией и дегидроксилизацией минерала, который начинается при 323 К и происходит в три этапа: при 323–473 К ( $t_{max} \sim 388$  К) потеря массы составляет 34.77% (рис. 4, 5, точка А), что соответствует выделению около 24 молекул воды; в интервале 473–603 К потеря массы составляет 9.43% (рис. 2, 3, точка Б), что соответствует выделению  $\sim 7$  молекул  $H_2O$ ; при дальнейшем нагревании удаляется 1.62% массы – выделение ещё примерно одной молекулы воды.

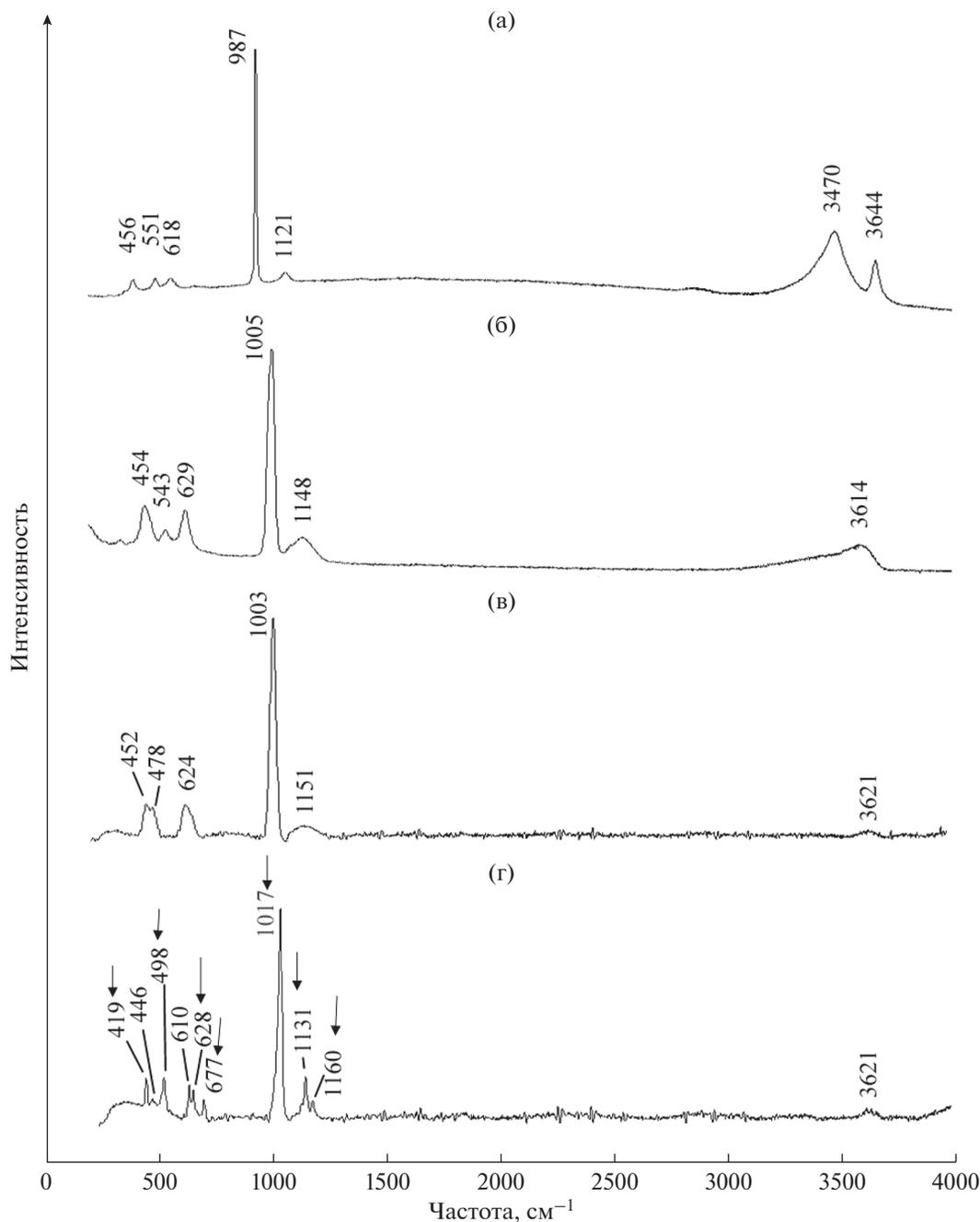
Измерены зарегистрированные на кривой ДСК (рис. 5) три эндотермических эффекта, соответствующие трем этапам удаления структурной и конституционной воды в изученном минерале:  $Q_1 = 959.6$  Дж/г (1204.4 кДж/моль) в интервале 323–473 К,  $Q_2 = 102.4$  Дж/г (128.5 кДж/моль) в интервале 473–603 К и  $Q_3 = 18.3$  Дж/г (23.0 кДж/моль) в интервале 603–683 К. Обработка результатов ДСК измерений проведена с использованием программного обеспечения “NETZSCH Proteus Analysis”. Экспериментальные и вычислительные процедуры были выполнены в соответствии со стандартами ISO 11358 и ISO 11357-1.

*Химический анализ* выполнен в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ имени М.В. Ломоносова (аналитик В.О. Япаскурт) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (Jeol Ltd., Japan) с W термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05  $\pm$  0.05 нА. Обработка данных была произведена в программе INCA v. 22, Oxford Instruments. Изученный образец имеет следующий состав (мас. %): CaO 26.39;  $Fe_2O_3$  0.04;  $Al_2O_3$  8.38;  $Mn_2O_3$  0.03;  $SiO_2$  0.13;  $SO_3$  19.22;  $H_2O$  45.82 (количество воды получено по данным термогравиметрии). Химическая формула, рассчитанная на 18 зарядов, имеет вид  $Ca_{5.9}Al_{2.1}(SO_4)_3(OH)_{12.1} \cdot 25.7H_2O$  и близка к теоретической  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ .

**Микрокалориметрия Кальве.** Эксперименты были выполнены на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре “SETARAM” (Франция) с использованием двух методов калориметрического изучения минерала, содержащего значительное количество летучего компонента – воды в молекулярной форме и в форме гидроксиль-



**Рис. 2.** Спектры ИК-поглощения этtringита: а – изученный образец, б – после нагревания до  $T = 373$  К, в – после нагревания до  $T = 393$  К, г – после нагревания до  $T = 473$  К, д – после нагревания до  $T = 603$  К, е – после нагревания до  $T = 673$  К, ж – после нагревания до  $T = 1273$  К; стрелками отмечены полосы поглощения ангидрита  $CaSO_4$ , курсивом – корунда  $\alpha-Al_2O_3$ .



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния этtringита: а – изученный образец, б – после нагревания до  $T = 393$  К, в – после нагревания до  $T = 603$  К, г – после нагревания до  $T = 673$  К; стрелками указаны линии рассеяния ангидрита  $\text{CaSO}_4$ .

ных групп. Первый метод “двойного сброса”, описанный в (Kiseleva et al., 1992), был использован для изучения процесса одновременной дегидратации и дегидроксилизации минерала. Сначала образцы этtringита массой 3–11 ( $\pm 2 \times 10^{-3}$ ) мг сбрасывали от комнатной температуры в пустой платиновый стакан, находящийся в калориметре при температуре 973 К, соответствующей завершению процесса полного выделения воды в соответствии с данными

термического анализа (рис. 4, 5). В калориметрическом эксперименте был измерен тепловой эффект, включающий приращение энтальпии вещества и энтальпию его дегидратации и дегидроксилизации [ $H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{дегидр}} H^0(973 \text{ К})$ ], величина  $\Delta_{\text{дегидр}} H^0(973 \text{ К})$  включает тепловые эффекты этих двух одновременных процессов. Затем дегидратированный образец снова сбрасывали в ка-

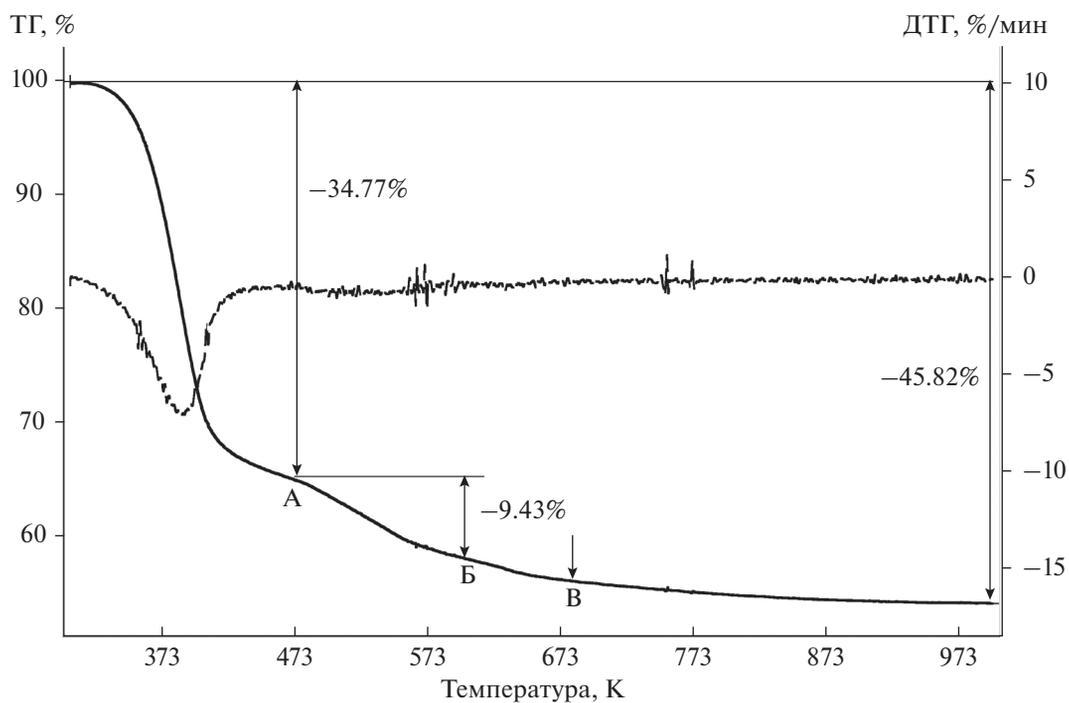


Рис. 4. Кривые ТГ и ДТГ нагревания этtringита.

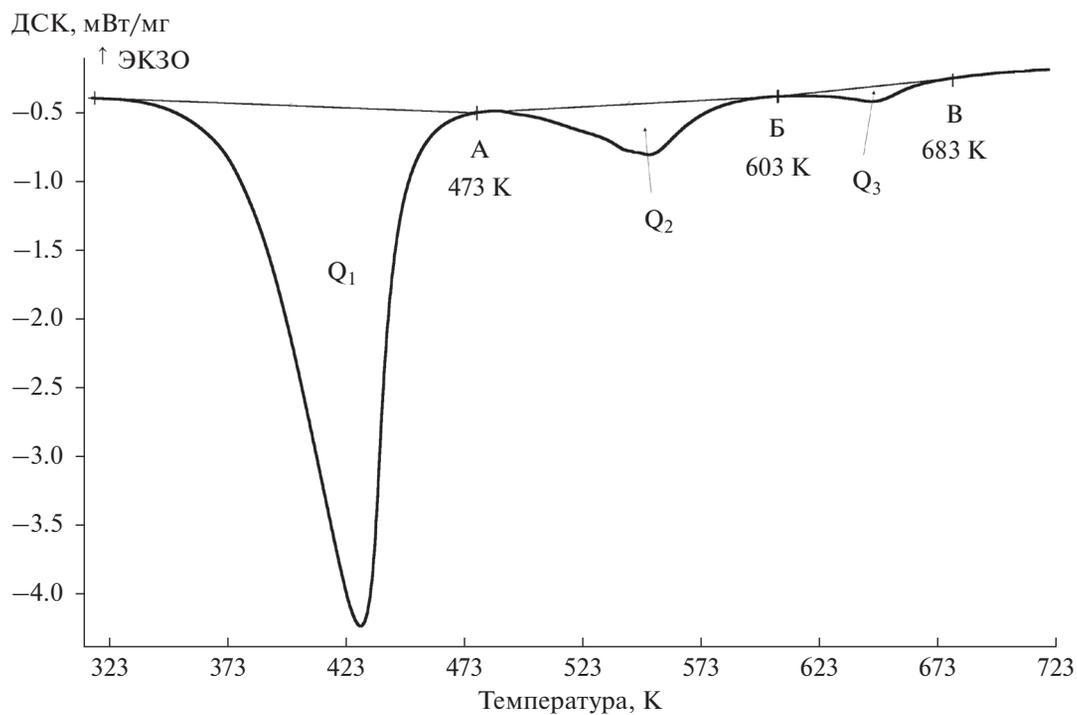


Рис. 5. ДСК кривые нагревания этtringита.

**Таблица 1.** Результаты экспериментов, выполненных на микрокалориметре Кальве

Минерал	$H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К})$		$H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{дегидр.}} H^0(973 \text{ К})$		$H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ К})$	
	Дж/г	кДж/моль	Дж/г	кДж/моль	Дж/г	кДж/моль
Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> · 26H <sub>2</sub> O эттрингит $M = 1255.10$ г/моль	—	—	2514.7 ± 41.3 (8)*	3156 ± 52	2334 ± 21 (6)	2925.5 ± 27
Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>6</sub> дегидратированный эттрингит $M = 678.62$ г/моль	673.5 ± 10.1 (7)	457.1 ± 6.9	—	—	608.4 ± 8.0 (6)	412.8 ± 5.4

\* Погрешности определены с вероятностью 95%, в скобках приведено количество проведенных измерений.

лориметр при той же температуре и измеряли величину только приращения его энтальпии [ $H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К})$ ]. Масса образца измерялась до и после эксперимента.

Второй метод, основанный на термодимическом цикле, включающем растворение самого вещества и составляющих его компонентов, использовался для определения энтальпии образования исходного эттрингита и дегидратированного продукта. В качестве растворителя использовали расплав состава 2PbO · V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный сплавлением стехиометрических количеств оксида свинца и борной кислоты при  $T = 1073 \text{ К}$ . Растворение осуществляли сбросом образцов от комнатной температуры в расплав-растворитель при  $T = 973 \text{ К}$ . Измеренная величина теплового эффекта была суммой теплосодержания вещества и энтальпии его растворения [ $H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств.}} H^0(973 \text{ К})$ ]. Массы образцов для растворения составляли 3–14 ( $\pm 2 \times 10^{-3}$ ) мг. При использовании 30–35 г растворителя и проведении 6–8 экспериментов соотношение растворенное вещество – растворитель можно отнести к бесконечно разбавленному раствору с энтальпией смещения, близкой к нулю. Изучаемые вещества легко растворялись в течение 30–40 мин до восстановления базовой линии.

Калибровку прибора проводили с использованием эталонных веществ: платины (в экспериментах по растворению) и корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (при изучении процессов дегидратации). Необходимые термодимические данные по [ $H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К})$ ] были заимствованы из (Robie, Hemingway, 1995).

Результаты калориметрического изучения эттрингита представлены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Термический анализ

Особенности процесса термического преобразования эттрингита, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не имеют одно-

значной интерпретации. Большинство авторов склоняются к тому, что дегидроксилизация эттрингита происходит на последнем этапе его разложения. По модели, предложенной Н. Скоблинской и К. Красильниковым (Skoblinskaya, Krasilnikov, 1975) на основании работы (Moore, Taylor, 1970), вода в структуре эттрингита занимает три различных позиции: вода в молекулярной форме находится в каналах между колонками, образованными координационными полиэдрами алюминия и кальция, при этом расстояния Ca–O составляют 5.06 и 7.47 Å; кроме этого, молекулы воды располагаются и в самих координационных полиэдрах кальция, расположенных в колонках (расстояния Ca–O 2.60–2.75 и 2.36–2.56 Å); в форме гидроксильных групп вода располагается как в полиэдрах кальция, так и в полиэдрах алюминия (расстояния Ca–O 2.35–2.52 и Al–O 1.82–2.0 Å) в колонках. Процесс дегидратации начинается с удаления связанной только водородными связями воды из каналов, на следующем этапе удаляется “дальняя вода” из кальциевых полиэдров, а затем “ближняя вода” из Ca-полиэдров уже совместно с конституционной водой в форме гидроксильных групп. Однако в работе (Hartman et al., 2006) при изучении методом нейтронографии структурных изменений в процессе термического разложения дейтерированного эттрингита показано, что удаление молекулярной и гидроксильной воды происходит совместно во всем температурном интервале.

Процесс поэтапного термического преобразования эттрингита был изучен нами с применением ИК- и КР-спектроскопии к продуктам нагревания исследуемого образца до 373, 393, 473, 603, 673 и 1273 К (рис. 2, 3).

Трансформация спектров ИК-поглощения эттрингита при нагревании отражает процесс выделения воды и соответствующую перестройку структуры:

в спектре образца, нагретого до  $T = 373 \text{ К}$  (рис. 2б), наблюдается уменьшение общего количества воды (примерно на 6 молекул воды в соот-

ветствии с результатами термического анализа) при сохранении кристаллической структуры вещества, в высокочастотной спектральной области зарегистрирована широкая полоса поглощения с двумя максимумами при  $3427\text{ см}^{-1}$  (широкая полоса, соответствующая валентным колебаниям воды в молекулярной форме) и  $3631\text{ см}^{-1}$  (узкая полоса, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильных групп);

в спектрах образца, нагретого до  $T = 393\text{ К}$  (рис. 2в) и до  $473\text{ К}$  (рис. 2г), в диапазоне  $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  регистрируется изменение частот всех полос поглощения и исчезновение полосы поглощения при  $850\text{--}851\text{ см}^{-1}$ , приписываемой деформационным колебаниям комплекса  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  (Barnet et al., 2002; Scholtzeva et al., 2015), кроме того, происходит дальнейшее уменьшение количества воды (согласно данным термического анализа) удаляется около 16 и 24 молекул воды соответственно), полоса поглощения валентных колебаний воды меняет свою форму, и ее максимум существенно сдвигается в высокочастотную область, что согласно модели Н. Скоблинской и К. Красильникова (Skoblinskaya, Krasilnikov, 1975) связано с перестройкой Са-центрированных полиэдров в Са-центрированные пирамиды с молекулой воды в вершине и четырьмя ОН-группами в их основании; эти изменения свидетельствуют о перестройке кристаллической структуры этtringита при потере в среднем 20 молекул воды, и в соответствии с (Skoblinskaya et al., 1975; Zhou, Glasser, 2001; Zhou et al., 2004; Jimenez, Prieto, 2015) его переходе в аморфизованную (рентгеноаморфную) фазу – “метаэтрtringит”;

в спектрах образцов, нагретых до  $T = 603\text{ К}$  (рис. 2д) и до  $673\text{ К}$  (рис. 2е), отмечается усложнение спектра поглощения в области  $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующее о начале образования новых фаз, и дальнейшее уменьшение общего количества воды, причем на спектре образца, нагретого до  $T = 673\text{ К}$  (рис. 2е) фиксируется уже присутствие образовавшегося ангидрита (полосы при  $595, 611, 675, 1146\text{ см}^{-1}$ ), отчетливо видно наличие как остаточной воды в молекулярной форме ( $3568\text{ см}^{-1}$ ), так и гидроксильных групп ( $3601$  и  $3643\text{ см}^{-1}$ );

спектр образца, нагретого до  $1273\text{ К}$  (рис. 2ж), отчетливо демонстрирует полное обезвоживание вещества и присутствие в продуктах прокаливании трех фаз – ангидрита  $\text{CaSO}_4$  ( $593, 611, 675, 1118, 1152\text{ см}^{-1}$  (Chukanov, 2014, спектр S25)), корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $590, 648\text{ см}^{-1}$  (Chukanov, 2014, спектр O106)) и нераскристаллизованной фазы, характеризующейся широкой полосой поглощения с максимумом при  $849\text{ см}^{-1}$ .

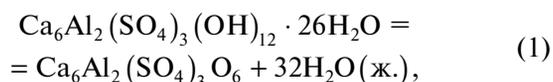
Термическое преобразование этtringита, зафиксированное на КР-спектрах (рис. 3г) согласо-

уется с термическим поведением минерала, отраженным в спектрах ИК поглощения. После нагревания вещества до  $T = 393$  и  $603\text{ К}$  (рис. 3б, 3в) зарегистрированы существенная дегидратация и начало перестройки структуры, отражающееся в изменении значений частот колебаний кристаллической структуры. Спектр этtringита, нагретого до  $T = 673\text{ К}$  (рис. 3г) демонстрирует присутствие уже сформировавшегося ангидрита ( $419, 498, 628, 677, 1017, 1131, 1160\text{ см}^{-1}$  (Chukanov, Vigasina, 2020, р. 760)), наличие нераскристаллизованного вещества ( $446$  и  $610\text{ см}^{-1}$ ) и остаточной конституционной воды в форме ОН-групп ( $3621\text{ см}^{-1}$ ).

Основываясь на результатах работы (Hartman et al., 2006) и используя данные, приведенные на рисунке 11 в этой работе, мы выделили процесс дегидроксилизации из общего процесса выделения воды из этtringита и рассчитали, что при  $T = 373\text{ К}$  остаются заполненными 90% из 12 позиций, занятых гидроксильными группами в структуре этtringита, а при  $393\text{ К}$  заполненными остаются уже только ~65% позиций, что в значительной степени и влечет за собой изменение кристаллической структуры этtringита. Полученные нами экспериментальные спектроскопические данные демонстрируют, что остаточная вода и гидроксильные группы присутствуют в продуктах прокаливании вплоть до  $673\text{ К}$  (рис. 2е).

#### Термохимическое изучение

**Энтальпия дегидратации этtringита.** Используя результаты калориметрических экспериментов (табл. 1), мы рассчитали энтальпию реакции (1) по уравнению (2). Величина потери массы, определенная в экспериментах (45.8 мас. %), соответствует полному обезвоживанию минерала.



этрtringит дегидратированный этtringит

$$\Delta_{p\text{-цин}(1)}H^0(298.15\text{ К}) = [H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{дегидр.}}H^0(973\text{ К})] \text{этрtringита} - [H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})] \text{дегидр.этрtringита} - 32 [H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})] \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}). \quad (2)$$

Термохимические данные для этtringита и дегидратированного этtringита представлены в табл. 1, данные по приращению энтальпии для воды заимствованы из (Robie, Hemingway, 1995). Рассчитанное значение энтальпии реакции (1) получилось равным  $494 \pm 52\text{ кДж}$ .

**Энтальпия образования этtringита и его железодоминантного аналога.** На основании экспериментальных данных по растворению дегидрати-

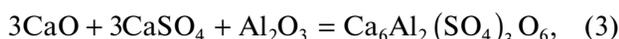
**Таблица 2.** Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования этtringита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$
CaO(к.)	$-21.78 \pm 0.29^b$	$635.1 \pm 0.9$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	$107.38 \pm 0.59^b$	$1675.7 \pm 1.3$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	$171.6 \pm 1.9^c$	$826.2 \pm 1.3$
CaSO <sub>4</sub> (ангидрит)	$131.3 \pm 1.6^d$	$1434.4 \pm 4.2$
Al(OH) <sub>3</sub> (гипсбит)	$172.6 \pm 1.9^e$	$1293.1 \pm 1.2$

Примечания. <sup>a</sup>Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

<sup>b-d</sup>Рассчитано с использованием справочных данных по [ $H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$ ] (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению  $\Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$ : <sup>b</sup>(Киселева и др., 1979); <sup>c</sup>(Ogorodova et al., 2003); <sup>d</sup>(Киселева, 1976); <sup>e</sup>(Котельников и др., 2000); <sup>e</sup>По данным (Огородова и др., 2011).

рованного этtringита Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (табл. 1) значение его стандартной энтальпии образования из элементов было рассчитано по закону Гесса с использованием реакции (3) и уравнений (4, 5).



$$\Delta_{\text{р-ции}(3)}H^0(298.15 \text{ K}) = 3\Delta_{\text{H}}\text{CaO} + 3\Delta_{\text{H}}\text{CaSO}_4 + \Delta_{\text{H}}\text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta_{\text{H}}\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{O}_6, \quad (4)$$

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{O}_6 = \Delta_{\text{р-ции}(3)}H^0(298.15 \text{ K}) + 3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{CaO} + 3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{CaSO}_4 + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3, \quad (5)$$

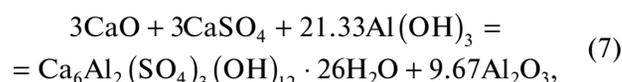
где  $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})]$  – термохимические данные для дегидратированного этtringита (табл. 1) и составляющих его оксидов кальция и алюминия и сульфата кальция (табл. 2), необходимые для расчетов значения  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  компонентов этой реакции также приведены в табл. 2. Получено следующее значение энтальпии образования дегидратированного этtringита:  $-7861 \pm 15$  кДж/моль.

Значение стандартной энтальпии образования этtringита Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub> · 26H<sub>2</sub>O было рассчитано с использованием приведенной выше энтальпии образования дегидратированного продукта и полученной величины энтальпии реакции (1). Расчет производился на основе уравнения (6).

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{этtringита} = \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{O}_6 - \Delta_{\text{р-ции}(1)}H^0(298.15 \text{ K}) + 32\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{H}_2\text{O(ж)}. \quad (6)$$

Полученное значение энтальпии образования этtringита из элементов составило:  $-17501 \pm 54$  кДж/моль.

Энтальпия образования этtringита также была определена с использованием калориметрических данных по его растворению (табл. 1) по уравнениям (7)–(9).



$$\Delta_{\text{р-ции}(7)}H^0(298.15 \text{ K}) = \sum v_i \Delta H_i, \quad (8)$$

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} = \Delta_{\text{р-ции}(7)}H^0(298.15 \text{ K}) + \sum v_i \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})_i, \quad (9)$$

где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты в реакции (7),  $\Delta H_i = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})]$  компонентов реакции (7),  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  – стандартные энтальпии образования оксидов, гидроксида алюминия и сульфата кальция (табл. 2). Полученная стандартная энтальпия образования этtringита из элементов при  $T = 298.15 \text{ K}$  равна  $-17548 \pm 58$  кДж/моль. Значения, полученные двумя методами, согласуются в пределах приведенных погрешностей друг с другом и с результатами единственной экспериментальной работы Перкинса и Палмера (Perkins, Palmer, 1999), полученными из данных по изучению растворимости синтезированного этtringита ( $-17550 \pm 16$  кДж/моль). Среднее из полученных нами значений ( $-17525 \pm 40$  кДж/моль) можно рекомендовать в качестве стандартной энтальпии образования этtringита.

Полученные нами данные по растворению этtringита позволили рассчитать энтальпию образования из элементов конечного члена ряда Al-этtringит – Fe-этtringит состава Ca<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub> · 26H<sub>2</sub>O. В калориметрические данные по растворению были введены поправки на отклонение состава железосодержащего этtringита от собственно этtringита. Расчет  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  проводился по стандартной схеме по уравнениям, аналогичным (7)–(9). Полученное значение ( $-16649 \pm 59$  кДж/моль) согласуется с оцененной в (Möschler et al., 2008) величиной ( $-16600$  кДж/моль).

Результаты выполненной работы могут удовлетворить потребность в наличии надежных термоди-

намических констант этtringита, необходимых при проведении термодинамического моделирования процессов его образования в природных условиях, а также и в строительной индустрии при разработке новых составов смесей для создания прочных недеформируемых конструкций (Lothenbach, Winnefeld, 2006; Lothenbach et al., 2008). Результаты комплексного изучения процессов дегидратации этtringита могут быть учтены и использованы при создании низкотемпературного накопителя тепловой энергии на основе этого минерала (Ndiaye et al., 2017).

Порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpector R532” и микрокалориметр Тиана-Кальве “SETARAM” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; термовесы “NETZSCH TG 209 F1” и дифференциальный сканирующий калориметр “NETZSCH DSC 204 F1” находятся на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кафтаева М.В., Рахимбаев И.Ш. (2013) О влиянии первичного и вторичного этtringита на качество автоклавного газобетона. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. Материалы конференций.* (10), 325-327.
- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пирропа. *Геохимия.* (6), 845-854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>. *Геохимия.* (12), 1811-1825.
- Коротких Д.Н., Чернышев Е.М. (2008) Наноармирование структуры цементного камня кристаллами этtringита как средство повышения трещиностойкости бетонов. *Строительство и архитектура. Строительные материалы и изделия.* (1), 67-76.
- Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Геохимия.* (12), 1286-1293.
- Kotel'nikov A.R., Kabalov Yu K., Zezyulya T.N., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. (2000) Experimental study of celestine -barite solid solution. *Geochem. Int.* **38**(12), 1181-1187.
- Кузнецова И.Н., Косач А.Ф., Ращупкина М.А., Гутарева Н.А. (2015) Влияние основных минералов цементного камня на его структуру и свойства. *Изв. вузов. Сер. Строительство.* (8), 25-32.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофилита. *ЖФХ.* (9), 1609-1611.
- Albino V., Cioffi R., Marroccoli M., Santoro L. (1996) Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization. *J. Hazard. Mater.* **51**, 241-252.
- Álvares-Ayuso E., Nugteren H.W. (2005) Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminum anodising industry. *Water Res.* **39**, 65-72.
- Antao S.M., Duane M.J., Hassan I. (2002) DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite. *Can. Mineral.* **40**, 1403-1409.
- Barnett S.J., Adam C.D., Jackson A.R.W. (2000) Solid solutions between ettringite, Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O, and thaumasite Ca<sub>3</sub>Si(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O. *J. Mater. Sci.* **35**, 4109-4114.
- Barnett S.J., Macphee D.E., Lachowski E.E., Crammond N.J. (2002) XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite. *Cem. Concr. Res.* **32**, 719-730.
- Chen B., Kuznik F., Horgnies M., Johannes K., Morin V., Gengembre E. (2019) Physicochemical properties of ettringite/meta-ettringite for thermal energy storage: Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **193**, 320-334.
- Chrysochoou M., Dermatas D. (2006) Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *J. Hazard. Mater.* **136**, 20-33.
- Deb S.K., Manghnani M.H., Ross K., Livingston R.A., Monteiro P.J.M. (2003) Raman scattering and X-ray diffraction study of the thermal decomposition of an ettringite-group crystal. *Phys. Chem. Miner.* **30**, 31-38.
- Drebushchak V.A., Seryotkin Yu.V., Kokh S.N., Sokol E.V. (2013) Natural specimen of triple solid solution ettringite-thaumasite-chromate-ettringite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **114**, 777-783.
- Fridrichová M., Dvořák K., Gazdič D., Mocrá J., Kulíšek K. (2016) Thermodynamic stability of ettringite formed by hydration of ye'elimite clinker. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, Article ID 9280131, 7 p.
- Frost R.L., López A., Xi Y., Scholz R., da Costa G.M., Lima R.M.F., Granja A. (2013) The spectroscopic characterization of the sulphate mineral ettringite from Kuruman manganese deposits, South Africa. *Vib. Spectrosc.* **68**, 266-271.
- Gougar M.L.D., Scheetz B.E., Roy D.M. (1996) Ettringite and C–S–H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Manage.* **16**(4), 295-303.
- Grounds T., Midgley H.G., Nowell D.V. (1985) The use of thermal methods to estimate the state of hydration of calcium-trisulphoaluminate hydrate 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O. *Thermochim. Acta.* **85**, 215-218.
- Hartman M.R., Berliner R. (2006) Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques. *Cem. Concr. Res.* **36**, 364-370.
- Hartman M.R., Brady S.K., Berliner R., Conrady M.S. (2006) The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition. *J. Solid State Chem.* **179**, 1259-1272.
- Jiménes A., Prieto M. (2015) Thermal stability of ettringite exposed to atmosphere: implications for the uptake of harmful ions by cement. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 7957-7964.
- Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisen-galiev M.R., Becturganov N.S. (1992) Thermodynamic properties of copper carbonates – malachite Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and azurite Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Miner.* **19**, 322-333.
- Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. (2016) A Water-Urea Ammonium Sulfamate system: Ex-

- perimental investigation and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilib.* **425**, 312-323.
- Lothenbach B., Winnefeld F. (2006) Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **36**, 209-226.
- Lothenbach B., Matschei T., Möschner G., Glasser F.P. (2008) Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **38**(1), 1-18.
- Moore A.E., Taylor H.F.W. (1970) Crystal structure of ettringite. *Acta Crystallogr.* **B26**, 386-391.
- Möschner G., Lothenbach B., Winnefeld F., Ulrich A., Figi R., Kretzschmar R. (2009) Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ). *Cem. Concr. Res.* **39**, 482-489.
- Myneni S.C.B., Traina S.J., Waychunas G.A., Logan T.J. (1998) Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**(21-22), 3499-3514.
- Ndiaye K., Ginestet S., Cyr M. (2017) Modelling and experimental study of low temperature energy storage reactor using cementitious material. *Appl. Therm. Eng.* **110**, 601-615.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251-256.
- Olgun A., Kavas T., Erdogan Y., Once G. (2007) Physico-chemical characteristics of chemically activated cement containing boron. *Build. Environ.* **42**, 2384-2395.
- Perkins R.B., Palmer C.D. (1999) Solubility of ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) at 5–75°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**, 1969-1980.
- Renaudin G., Segni R., Mentel D., Nedelec J.-M., Leroux F., Taviot-Gueho C. (2007) A Raman study of the sulfated cement hydrates: ettringite and monosulfoaluminate. *J. Adv. Concr. Technol.* **5**(3), 299-312.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures.* *U.S. Geol. Surv. Bull.* **2131**, 461 p.
- Scholtzova E., Kuckova L., Kožíšek J., Tunega D. (2015) Structural and spectroscopic characterization of ettringite mineral – combined DFT and experimental study. *J. Mol. Struct.* **1100**, 216-224.
- Skoblinkaya N.N., Krasilnikov K.G. (1975) Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1. *Cem. Concr. Res.* **5**, 381-394.
- Skoblinkaya N.N., Krasilnikov K.G., Nikitina L.V., Varlamov V.P. (1975) Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2. *Cem. Concr. Res.* **5**, 419-432.
- Struble L.J., Brown P.W. (1986) Heats of dehydration and specific heats of compounds found in concrete and their potential for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater.* **14**, 1-12.
- Warren C.J., Reardon E.J. (1994) The solubility of ettringite at 25°C. *Cem. Concr. Res.* **24**(5), 1515-1524.
- Zhou Q., Glasser F.P. (2001) Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. *Cem. Concr. Res.* **31**, 1333-1339.
- Zhou Q., Lachowski E.E., Glasser F.P. (2004) Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cem. Concr. Res.* **34**, 703-710.
- Yang D., Guo R. (2011) Experimental study on modulus and hardness of ettringite. *Exp. Techn.* **38**, 6-12.