

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТАУМАСИТА

© 2023 г. Ю. Д. Гриценко^{a, b}, М. Ф. Вигасина^a, Л. В. Мельчакова^a, Л. П. Огородова^{a, *},
Д. А. Ксенофонтов^a, С. К. Дедушенко^c

^aМосковский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

^cНИТУ МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 07.03.2023 г.

Проведено изучение природного образца таумасита $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.9}(\text{SO}_4)_{1.1} \cdot 12.3\text{H}_2\text{O}$ (рудник Н'Чванинг, марганцеворудное поле Калахари, ЮАР) методами порошковой рентгенографии, спектроскопии инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, термического анализа и микрокалориметрии. Изучен процесс термического преобразования таумасита с привлечением результатов ИК и КР спектроскопии. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования из элементов $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -8816 \pm 30 \text{ кДж/моль}$. Оценено значение абсолютной энтропии, рассчитаны энтальпия и энергия Гиббса образования таумасита теоретического состава $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: $945.4 \pm 1.8 \text{ Дж/(моль K)}$, $-8699 \pm 30 \text{ кДж/моль}$ и $-7577 \pm 30 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

Ключевые слова: таумасит, термический анализ, ИК спектроскопия, КР спектроскопия, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0016752523110043, **EDN:** WRJTKE

ВВЕДЕНИЕ

Таумасит $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (IMA list of minerals) — низкотемпературный вторичный минерал, встречающийся в метаморфических породах, в пустотах базальтовых и андезитовых лав в ассоциации с цеолитами, апофиллитом, кальцитом, гипсом, пиритом, широко развит в магнезильно-скарновых метасоматитах и известковых скарнах, в гидротермально измененных скарнах, в пустотах измененных диабазов сульфидных медно-никелевых месторождений, а также в виде прожилков и конкреций в трещинах и пустотах кимберлитовых трубок (Стрелюк и др., 1976; Степанов и др., 1981). На территории России таумасит отмечен в нескольких десятках проявлений, а также находки таумасита описаны в Центральном Казахстане и Средней Азии, США, Норвегии, Швеции, Венгрии, странах Ближнего Востока.

Таумасит кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3$) и относится к группе эттрингита, в которую входят водосодержащие сульфаты, в том числе и стурманит. Результаты физико-химического исследования эттрингита и стурманита представлены в

предшествующих работах авторов этой статьи (Огородова и др., 2021; Гриценко и др., 2022). Структура таумасита состоит из бесконечных колонок полиэдров $\{\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{4+}$ параллельных оси c ; катион Ca окружен 8-ю атомами кислорода, принадлежащими четырем молекулам воды и четырем ОН-группам. Колонки кальциевых полиэдров соединены водородными связями с анионами $(\text{SO}_4)^{2-}$ и $(\text{CO}_3)^{2-}$, которые упорядоченно расположены в каналах между колонками. Особенностью структуры таумасита является уникальная октаэдрическая координация кремния кислородами гидроксильных групп, находящихся в двух неэквивалентных кристаллографических позициях (Jacobsen et al., 2003; Gatta et al., 2012; Scholtzová et al., 2014).

Таумасит $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ образует изоморфную серию с эттрингитом $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ при замещении Si на Al

в колонках полиэдров и $2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_3^{2-}$ на $3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ в каналах (Barnett et al., 2000, 2002; Macphree, Barnett, 2004). При изучении синтезированного твердого раствора таумасит — эттрингит методами рентгенографии и ИК спектроскопии авторы работ (Barnett et al., 2000, 2002) обна-

ружили разрыв смесимости, обусловленный, по их мнению, различным заполнением пространства между колонками кальциевых полиэдров и, как следствие, изменением симметрии структуры. Структура таумасита может выдержать замену только 1/8 Si на Al, в то время как в структуре эттрингита половина Al может быть заменена на Si.

Изложению результатов изучения природных образцов таумасита и его синтетических аналогов посвящено большое количество работ. Структурные исследования и определение параметров элементарной ячейки выполнены в (Edge, Taylor, 1971; Стрелюк и др., 1976; Aguilera et al., 2001; Barnett et al., 2000, 2002; Jacobsen et al., 2003; Martucci, Cruciani, 2006; Gatta et al., 2012; Scholtzová et al., 2014; Matschei, Glasser, 2015). Метод инфракрасной спектроскопии был широко использован в работах (Aguilera et al., 2001; Barnett et al., 2002; Lane, 2007; Chukanov, 2014; Scholtzová et al., 2014; Kostova et al., 2021). Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния представлены в работах (Brough, Arkinson, 2001; Gatta et al., 2012).

Информация о термическом разложении таумасита присутствует в значительном количестве публикаций (Font-Altaba M., 1960; Kirov, Poulieff, 1968; Стрелюк и др., 1976; Kresten, Berggren, 1976; Grubessi et al., 1986; Drábik, Gálikova, 2003; Jacobsen et al., 2003; Drábik et al., 2006; Martucci, Cruciani, 2006; Matschei, Glasser, 2015; Kostova et al., 2021). Однако данные этих работ о продуктах разложения минерала различаются. При изучении процесса нагревания *in situ* методом порошковой рентгенографии в работе (Martucci, Cruciani, 2006) утверждается образование ангидрита и кристобалита при температурах выше 680°C, а авторы работы (Kostova et al., 2021) предполагают, что при температурах 700–800°C в продуктах разложения присутствуют тернесит $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$, ларнит Ca_2SiO_4 α - и γ -модификации Ca_2SiO_4 . Также существуют расхождения в значениях температур удаления молекулярной воды из кальциевых полиэдров и конституционной воды из кремниевых октаэдров (разрушение Si–ОН связей). Применение рентгенографических исследований для этой цели не позволяет детально проследить процесс удаления различных типов воды из структуры таумасита. Работ по изучению продуктов термического разложения таумасита методами ИК и КР спектроскопии, чувствительными к наличию воды и/или гидроксильных групп в веществе, нами не встречено.

Повышенное внимание к исследованию таумасита связано с его образованием наряду с эттрингитом в пористой матрице стареющего цемента при контакте последнего с сульфатсодержащими почвами или флюидами. Как показали исследования (Штарк и др., 1998), именно образование этих гидратированных цементных фаз

приводит к постепенному снижению прочности цементного камня. Этот процесс, называемый “сульфатной атакой”, в конечном итоге и приводит к разрушению бетона (Crammond, 1985; Bensted, 1999; Hartshorn et al., 1999; Martinez-Ramirez et al., 2011; Брыков, 2014). По данным (Базанов, 2004) образование таумасита происходит при температуре $+4 \pm 2^\circ\text{C}$, а эттрингит образуется уже и при более высокой температуре ($+20 \pm 2^\circ\text{C}$), причем авторами (Van Aardt, Visser, 1975) было обнаружено образование таумасита в цементном растворе при 5°C уже по прошествии первого года “сульфатной атаки”.

Термодинамическое моделирование в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-(\text{CO}_3)^{2-}-(\text{SO}_4)^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ позволяет надежно предсказать условия образования гидратированных цементных фаз (сульфатная коррозия) под воздействием “сульфатной атаки” окружающей среды. Однако надежные результаты, заслуживающие доверия, могут быть получены только при наличии достоверных термодинамических характеристик компонентов изучаемой системы (Lothenbach, Winnefeld, 2006; Lothenbach et al., 2019). Имеющаяся в настоящее время информация о термодинамических константах таумасита ограничивается данными, полученными с помощью компьютерного моделирования (Schmidt et al., 2008; Matschei, Glasser, 2015) по программе GEMS, использующей метод минимизации энергии Гиббса системы (Kulik, 2006).

Настоящая работа посвящена изучению процесса термического разложения таумасита методами ИК и КР спектроскопии с целью уточнения температуры и последовательности удаления летучих компонентов и экспериментальному определению энтальпии образования таумасита из элементов методом расплавной калориметрии растворения.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученный в настоящей работе таумасит отобран из небольших полостей в метаморфизованных породах марганцеворудного поля Калахари (рудник Н’Чванинг, ЮАР). Образец представлен агрегатом прозрачных кристаллов таумасита размером 2–6 мм канареечно-желтого цвета с ярким стеклянным блеском в ассоциации с тонкозернистым бесцветным кальцитом и белым ангидритом, выросшими на гематит-браунитовую породу. Для исследований были выделены мономинеральные фрагменты кристаллов таумасита размером 1–2 мм.

Рентгенографическое изучение проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). Сбор дан-

ных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° .

ИК-спектроскопическое изучение проведено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 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.

КР-спектроскопическое изучение выполнено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность лазерного луча варьировалась от 7.5 до 15 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение составляло 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна составлял 15–25 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры получены в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 100 экспозициям.

Термическое поведение минерала изучено на дериватографе “Q – 1500D” (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1273 К со скоростью нагревания 10 К/мин, масса образца составляла 67.0 мг.

Химический анализ выполнен 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 $10.05 \pm 0.05\text{ нА}$. Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

Микрокалориметрия Кальве. Исследование было выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве “SETARAM” (Франция) методом растворения в расплаве состава $2\text{РbO} \cdot \text{В}_2\text{О}_3$. Определение энтальпии образования основывалось на термохимическом цикле, включающем растворение изучаемого минерала и составляющих его компонентов. Эксперименты по растворению проводили сбросом образцов от комнатной температуры в расплав-растворитель, находящийся при $T = 973\text{ К}$. Измеряемая величина теплового эффекта состояла из приращения энтальпии при нагревании таумасита 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 5–10.5 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг. При использовании одной порции растворителя (~30 г) и проведении 6–8 экспериментов соотношение растворенное вещество – растворитель рассматривалось как бесконечно разбавленный раствор с

энтальпией смешения, близкой к нулю. Изучаемый минерал легко растворялся в течение 30–40 мин до восстановления базовой линии. Калибровку прибора проводили с использованием эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные по $[H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})]$ для которой были взяты в справочном издании (Robie, Hemingway, 1995).

Порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectr R532”, дериватограф “Q – 1500 D” и микрокалориметр Тиана-Кальве “SETARAM” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образца

Порошковая дифрактометрия. Рентгендифракционный спектр образца (рис. 1) показал его принадлежность к таумаситу в соответствии с базами данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-072-2148).

Спектроскопия инфракрасного поглощения. Полученный ИК спектр таумасита (рис. 2а) согласуется со спектрами образцов из Ахалцихинского района Грузии (Chukanov, 2014), из месторождения Н’Чваннинг 2 в ЮАР (Scholtzova et al., 2014) и из скарнового месторождения около с. Иглика в Болгарии (Kostova et al., 2021). Для описания полученного спектра мы использовали результаты расчета и экспериментальные данные работы (Scholtzová et al., 2014).

В высокочастотной области спектра зарегистрирована интенсивная многокомпонентная полоса поглощения: компоненты при 3505 и при 3472 см^{-1} соответствуют антисимметричным валентным колебаниям гидроксильных групп в октаэдре $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, а в диапазоне $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ сосредоточены полосы поглощения, относящиеся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям ОН-групп воды. К деформационным колебаниям молекул воды относятся полосы поглощения при 1694 и 1649 см^{-1} . Полоса при 1396 см^{-1} соответствует антисимметричным валентным колебаниям аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$. Полоса при 1100 см^{-1} принадлежит антисимметричным валентным колебаниям аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$, на низкочастотном крыле этой полосы зарегистрировано плечо при 1070 см^{-1} , которое относится к симметричным валентным колебаниям аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$. Полоса при 887 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$. Компоненты поглощения при 748 и 674 см^{-1} относятся к симметрич-

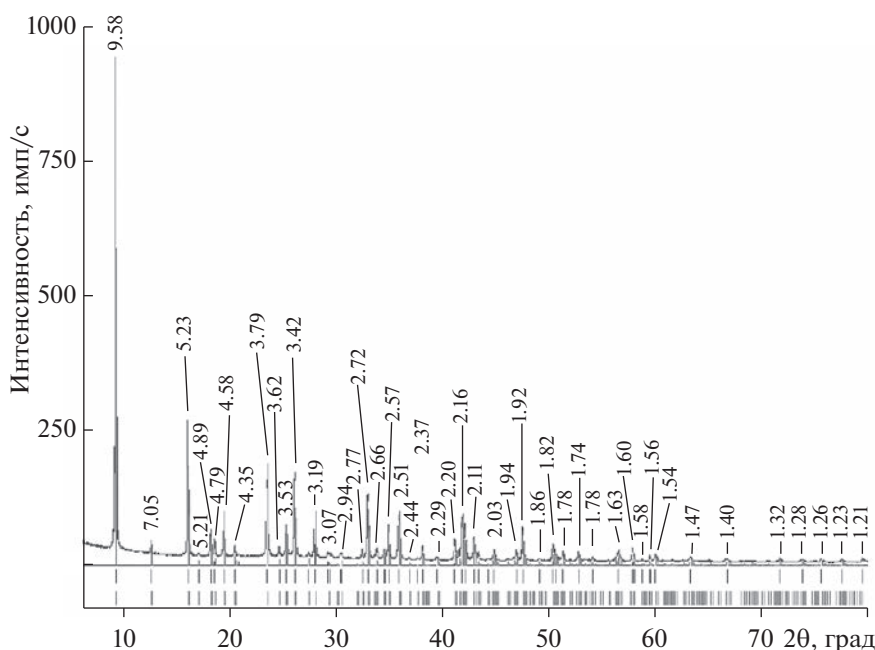


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма изученного таумасита, межплоскостные расстояния указаны в Å. Внизу приведены данные для таумасита из ICDD (карточка № 01-072-2148).

ным колебаниям Si—O в комплексе $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Полосы поглощения с волновыми числами 640 и 500 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями SO_4 -тетраэдров, однако в работе (Kostova et al., 2021) последняя полоса приписывается деформационным колебаниям в октаэдре $\text{Si}(\text{OH})_6$. Компонента спектра поглощения при 591 см^{-1} относится к либрационным колебаниям молекул H_2O .

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектр изученного таумасита (рис. 3а) согласуется со спектрами, полученными для природных образцов из карьера Крестмор в США (Brough, Atkinson, 2001) и месторождения Куруман в ЮАР (Gatta et al., 2012). КР спектр может быть описан в соответствии с данными работы (Gatta et al., 2012).

Зарегистрированные линии рассеяния с частотами 1073, 989 и 657 см^{-1} соответствуют симметричным валентным модам анионов $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$ и $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Линии с частотами 454 и 416 см^{-1} относятся к симметричным деформационным колебаниям сульфат-ионов. Линия средней интенсивности с частотой 212 см^{-1} относится к трансляционным колебаниям катиона кальция (так называемые решеточные моды). В высокочастотной области спектра зафиксирована широкая линия рассеяния сложной формы, состоящая из четырех компонент с частотами 3503, 3454, 3370 и 3247 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп и OH-групп молекул воды.

Химический анализ. По средним (из трех измерений) результатам электроннозондового анали-

за, пересчитанным на 100% с учетом полученного методом термогравиметрии суммарного содержания воды и углекислого газа, изученный образец имеет следующий состав (мас. %): CaO 26.32; Fe_2O_3 0.03; Mn_2O_3 0.04; SiO_2 9.43; SO_3 13.71; H_2O 43.64. Формула, рассчитанная на 10 зарядов, имеет вид: $\text{Ca}_{3.0}\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.9}(\text{SO}_4)_{1.1} \cdot 12.3\text{H}_2\text{O}$. Количество аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$ рассчитано по стехиометрии. Полученная формула близка к теоретической $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Термическое изучение

Результаты изучения поведения таумасита при нагревании представлены на рис. 4. На ТГ и ДТГ кривых зафиксирован процесс потери массы, который начинается при $\sim 373\text{ К}$ и заканчивается при $\sim 1173\text{ К}$. Суммарная потеря массы составила 50.7%. На ДТА кривой отмечены ярко выраженный эндотермический эффект с $T_{\text{max}} \sim 453\text{ К}$ и слабый экзотермический эффект при $\sim 1043\text{ К}$.

Для детальной интерпретации термического преобразования таумасита процесс был изучен с применением методов ИК и КР спектроскопии к продуктам нагревания исследуемого образца до 363, 383, 393, 408, 423, 773, 973, 1073 и 1273 К . Изменение ИК и КР спектров таумасита при нагревании отражает процесс перестройки структуры и изменения состава при удалении летучих компонентов (интерпретация спектров дается в соответствии с (Gatta et al., 2012) и (Scholtzova et al., 2014)). Спектры образца, нагретого до 363 К , идентичны спектрам исходного минерала.

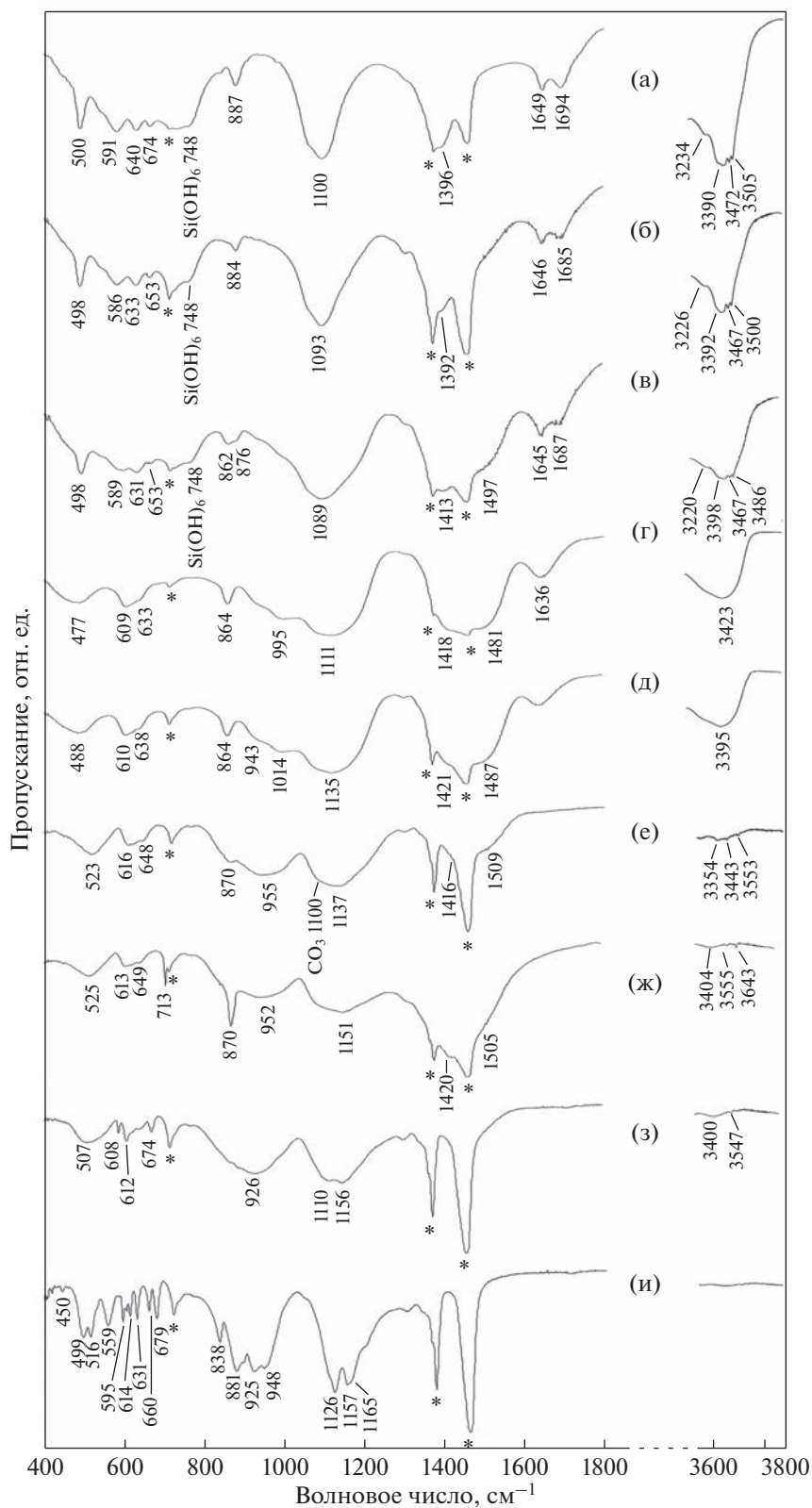


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения изученного таумасита (а) и продуктов его нагревания до $T = 383$ К (б), $T = 393$ К (в), $T = 408$ К (г), $T = 423$ К (д), $T = 773$ К (е), $T = 973$ К (ж), $T = 1073$ К (з) и $T = 1273$ К (и).

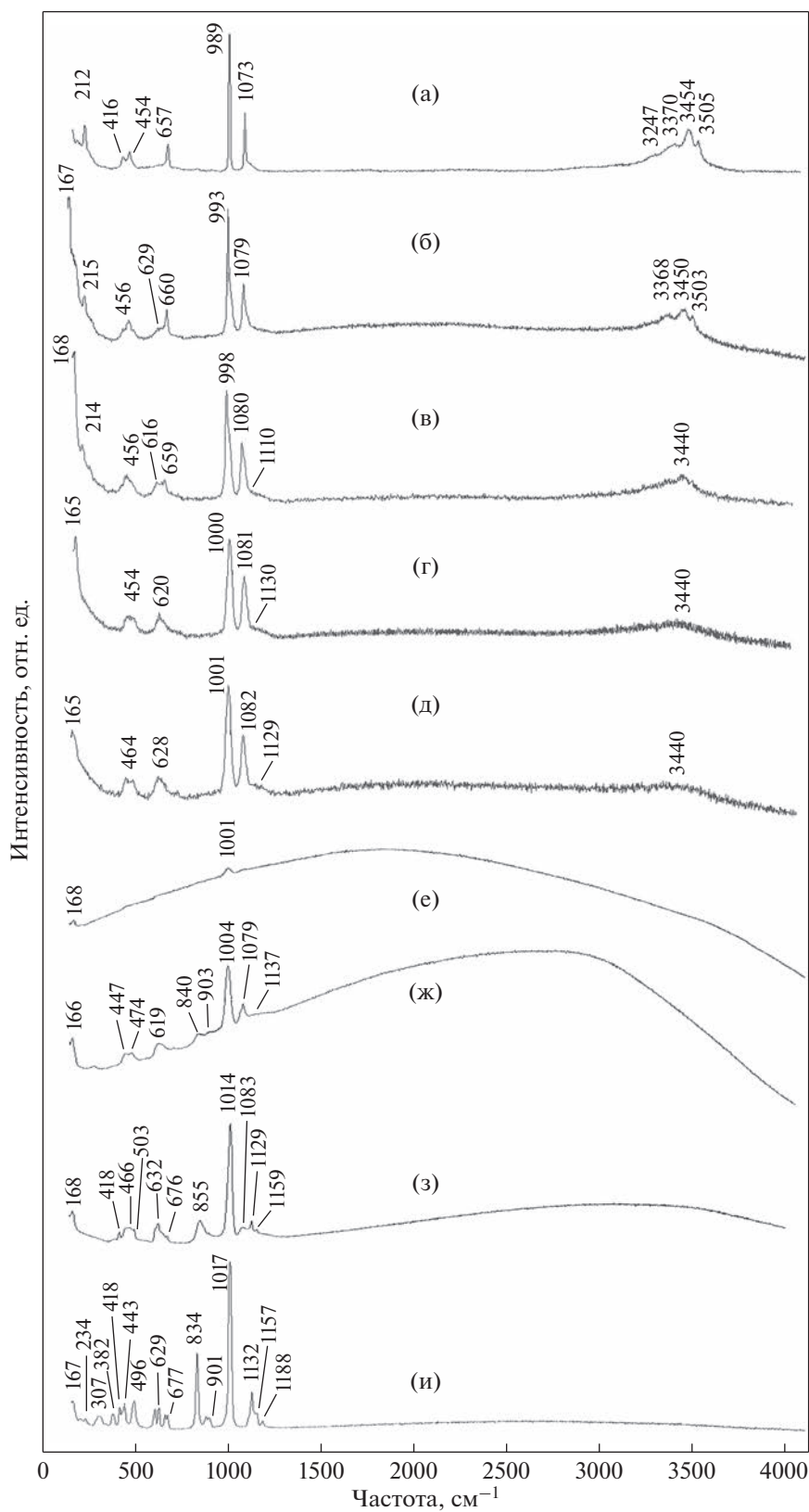


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния изученного таумасита (а) и продуктов его нагревания до $T = 383$ К (б), $T = 393$ К (в), $T = 408$ К (г), $T = 423$ К (д), $T = 773$ К (е), $T = 973$ К (ж), $T = 1073$ К (з) и $T = 1273$ К (и).

Спектры образца, нагретого до 383 К (рис. 2б, 3б), уже демонстрируют удаление части молекул воды и начало перестройки структуры. На КР спектре этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности и изменением формы линии с частотой 660 см^{-1} с образованием плеча при 629 см^{-1} на низкочастотном крыле, а на ИК спектре отмечается уменьшение интенсивности полосы с волновым числом 748 см^{-1} и смещение в низкочастотную область до значения 653 см^{-1} компоненты, имевшей до нагревания волновое число 674 см^{-1} , что указывает на разрушение части октаэдрических анионов $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. При последующем нагревании до 393 (рис. 2в, 3в) и 408 К (рис. 2г, 3г) в спектрах отмечаются дальнейшее уменьшение интенсивности и изменение формы полос в спектральной области $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Это указывает на продолжающееся удаление гидроксильных групп и разрушение анионов $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, о чем также свидетельствует и исчезновение полос ИК поглощения при 748 и 653 см^{-1} и линии КР рассеяния с частотой 659 см^{-1} в спектрах вещества, нагретого до 408 К. Общий вид этих спектров соответствует веществу с большой степенью аморфизации. При этом разрушение структуры таумасита происходит главным образом из-за удаления конституционной воды из $\text{Si}(\text{OH})_6$ -октаэдров и их разрушения. Полученный результат совпадает с результатами исследования (Drabik et al., 2006), в котором первый этап разрушения структуры минерала в диапазоне $373\text{--}403\text{ К}$ объясняется дегидратацией и дегидросилированием таумасита и “коллапсом” его структуры с образованием промежуточной водосодержащей фазы. Однако в работах (Kresten, Berggren, 1976; Martucci, Cruciani, 2006; Matschei, Glasser, 2015) разрушение кристаллической структуры таумасита и аморфизация вещества на этом этапе связывалось только с удалением молекулярной воды из кальциевых полиэдров. Изменение в структуре с разрушением $\text{Al}(\text{OH})_6$ -октаэдров наблюдается в этом же диапазоне температур и в этрингите (Огородова и др., 2021), с которым таумасит образует изоморфную серию.

В ИК и КР спектрах образца, нагретого до $T = 423\text{ К}$ (рис. 2д и 3д) и в ИК спектре образца, нагретого до 773 К (рис. 2е), в области $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ отмечается дальнейшее уменьшение интенсивности сигналов, что указывает на удаление воды из аморфной силикат-сульфат-карбонатной фазы.

В образце, нагретом до 973 К (рис. 2ж, 3ж), вода практически отсутствует, а наряду с аморфной минеральной фазой зарегистрировано присутствие сформировавшегося кальцита, на что указывают полосы при 713 , 870 и 1420 см^{-1} в спектрах ИК поглощения (Chukanov, 2014) и линия с частотой 1079 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния (Chukanov, Vigasina, 2020).

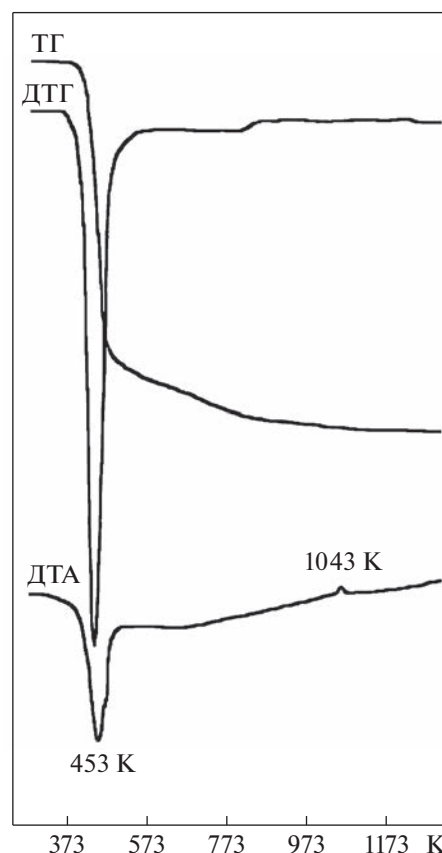


Рис. 4. Кривые нагревания изученного таумасита.

В спектрах образца, нагретого до 1073 К (рис. 2з, 3з), зафиксированы сигналы, соответствующие сформировавшейся кристаллической структуре ангидрита CaSO_4 (ИК — 1156 , 1110 , 674 , 612 , 608 , 507 см^{-1} (Chukanov, 2014) и КР — 1160 , 1129 , 1017 , 676 , 632 , 418 см^{-1} (Chukanov, Vigasina, 2020)) и аморфной фазе карбонат-силикатного состава. Присутствие карбонат-иона в продукте диагностируется по линии рассеяния с частотой 1083 см^{-1} в спектре КР. По данным работы (Kostova et al., 2021) в продукте разложения при 1073 К также присутствовал уже сформировавшийся ангидрит и было зафиксировано (не зарегистрированное в нашем эксперименте) начало формирования нескольких фаз: тернесита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$, моноклинного ларнита $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$, α - и γ -полиморфных модификаций $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)$.

Спектры образца, нагретого до 1273 К (рис. 2и, 3и) демонстрируют полное отсутствие линий, отвечающих карбонат-иону, наличие ангидрита и еще одной кристаллической фазы — тернесита (ИК — 1157 , 1126 , 948 , 904 , 881 , 838 , 679 , 660 , 631 , 614 , 595 , 516 см^{-1} (Chukanov, 2014)), для дополнительного подтверждения наличия которой был использован метод порошковой рентгенографии. На рентгендифракционном спектре (рис. 5) было зафик-

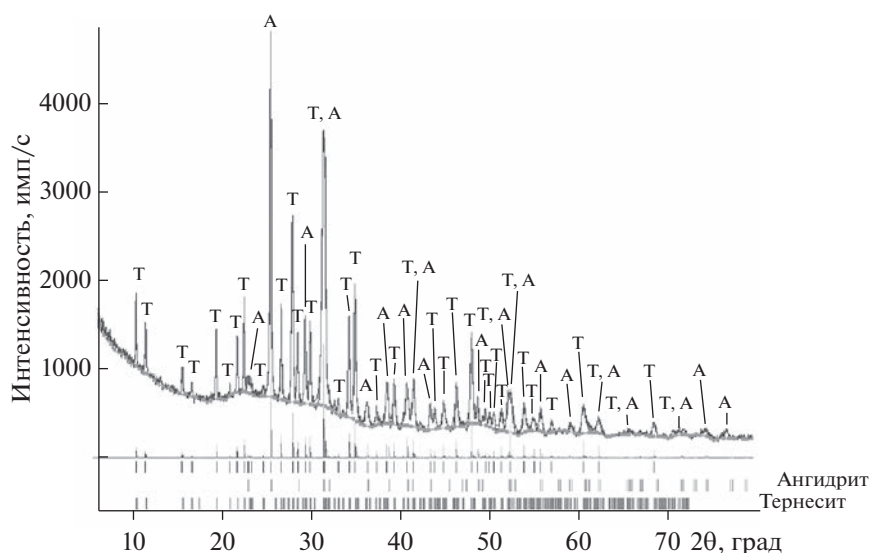
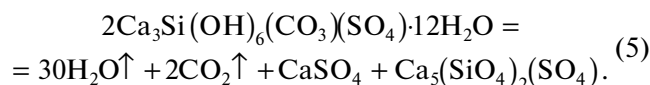


Рис. 5. Порошковая дифрактограмма продукта разложения таумасита при нагревании до $T = 1273$ К. Внизу приведены данные: А — для ангидрита и Т — для тернесита.

сировано присутствие двух хорошо окристаллизованных фаз — ангидрита (ICDD, The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 00-037-1496) и тернесита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$ (ICDD, The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-088-0812).

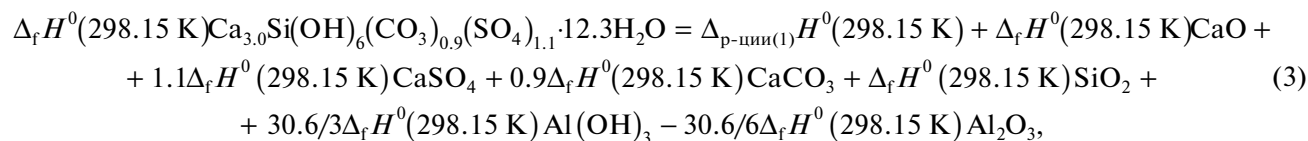
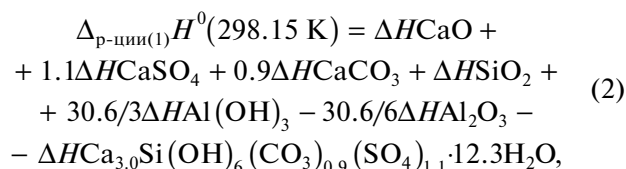
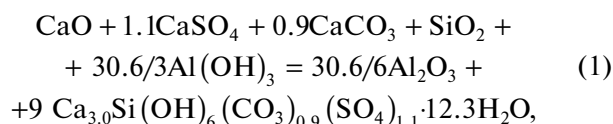
Таким образом, процесс полного разложения таумасита может быть описан реакцией (5):



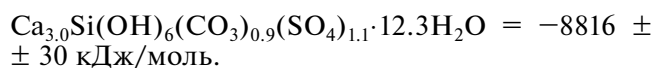
Термохимическое изучение

Энтальпия образования таумасита. Среднее значение величины $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ из 7 экспериментов, проведенных на микрокалориметре Кальве на природном

образце таумасита, составило $2382 \pm 28 \text{ Дж/г} = 1505 \pm 18 \text{ кДж/моль}$ ($M = 631.64 \text{ г/моль}$), погрешности определены с вероятностью 95%. На основании полученных данных значение стандартной энтальпии образования таумасита состава $\text{Ca}_{3.0}\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.9}(\text{SO}_4)_{1.1} \cdot 12.3\text{H}_2\text{O}$ из элементов было рассчитано по закону Гесса с использованием реакции (1) и уравнений (2) и (3).



где $\Delta H = [H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ — термохимические данные для таумасита и оксидов кальция, кремния и алюминия, гидроксида алюминия, сульфата и карбоната кальция (табл. 1), необходимые для расчетов значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ К})$ компонентов этой реакции также приведены в табл. 1. Получено следующее значение $\Delta_f H^0(298.15 \text{ К})$



Калориметрические данные по растворению природного образца были использованы для расчета значения стандартной энтальпии образования таумасита теоретического состава $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Расчет был выполнен по уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3), с

Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования таумасита (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 ± 0.29^b	635.1 ± 0.9
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21^r	910.7 ± 1.0
CaSO ₄ (ангидрит)	131.3 ± 1.6^d	1434.4 ± 4.2
Al(OH) ₃ (гиббсит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2
CaCO ₃ (кальцит)	$185.9 \pm 1.8^*$	1207.4 ± 1.3

Примечания. ^a Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995). ^{b–д} 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 $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$: ^b (Киселева и др., 1979), ^в (Ogorodova et al., 2003), ^г (Киселева и др., 1979), ^д (Котельников и др., 2000). ^е По данным (Огородова и др., 2011). ^{*} По данным (Kiseleva et al., 1994).

Таблица 2. Термодинамические свойства таумасита Ca₃Si(OH)₆(CO₃)(SO₄)·12H₂O, полученные в настоящей работе^a

$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^b$, кДж/моль	$S^0(298.15\text{ K})^b$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f S^0(298.15\text{ K})^r$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^0(298.15\text{ K})^d$, кДж/моль
8699 ± 30	945.4 ± 1.8	3764.5 ± 1.8	7577 ± 30

Примечания. ^a Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

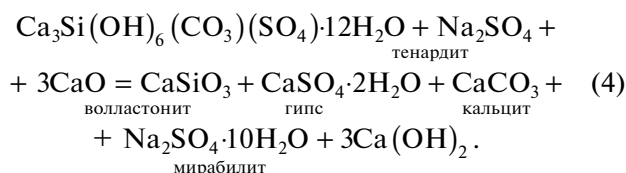
^b Получено по результатам расплавной калориметрии растворения с учетом молекулярной массы таумасита теоретического состава.

^в Оценено по реакции (4).

^г Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15\text{ K})$ элементов, входящих в состав таумасита (Robie, Hemingway, 1995).

^д Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0$.

учетом пересчитанных на теоретический состав полученных экспериментальных значений $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})]$. Также была рассчитана величина энергии Гиббса образования из элементов таумасита теоретического состава. Необходимая для расчета энергии Гиббса минерала величина абсолютной энтропии $S^0(298.15\text{ K})$ была оценена на основании реакции (4), $\Delta S^0(298.15\text{ K})$ которой принималось равной пренебрежимо малой величине, и справочных данных (Robie, Hemingway, 1995) по $S^0(298.15\text{ K})$ компонентов этой реакции.



Полученные значения термодинамических констант таумасита $\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) = -8699 \pm 30$ и $\Delta_f G^0(298.15\text{ K}) = -7577 \pm 30$ кДж/моль (табл. 2) согласуются с рассчитанными с использованием компьютерной программы GEMS в (Schmidt et al., 2008) величинами энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов (-8686.5 и -7564.23 кДж/моль соответственно).

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований процесса термического преобразования таумасита установлено, что начало изменения структуры минерала происходит при 383 К и связано с началом разрушения октаэдрических анионов $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$; при нагревании до 408 К образуется водосодержащая карбонат-сульфат-силикатная аморфная фаза; из которой к 973 К окристаллизована промежуточная фаза кальцит и практически полностью удалена вода; кристаллизация ангидрита завершена к 1073 К; а при 1273 К в продукте разложения таумасита присутствуют только ангидрит и тернесит при полном отсутствии карбонатной составляющей.

2. Впервые экспериментально полученные методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения данные по энтальпии образования таумасита и рассчитанные величины энергии Гиббса могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов образования таумасита в природе, а также при исследованиях процесса старения и разрушения бетона с целью установления условий, предотвращающих его разрушение при “сульфатной коррозии”.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией локальных методов исследования вещества к.г.-м.н. В.О. Япаскурту за проведение электроннозондовых анализов образца таумасита и

научному редактору Михаилу Викторовичу Миرونенко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базанов С.М. (2004) Механизм разрушения бетона при воздействии сульфатов. *Строительные материалы* (9), 46-48.
- Брыков А.С. (2014) Сульфатная коррозия портландцементных бетонов. *Цемент и его применение* (6), 96-103.
- Гриценко Ю.Д., Дедушенко С.К., Вигасина М.Ф., Паутов Л.А., Голубев Я.В., Огородова Л.П., Ксенофонов Д.А., Мельчакова Л.В., Перфильев Ю.Д. (2022) Марганцевый стурманит из рудника Н'Чванинг 2 Кахлахи, ЮАР). *ЗРМО СЛІ* (2), 53-69.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы CaO-MgO-SiO_2 . *Геохимия* (12), 1811-1825.
- 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.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофиллита. *ЖФХ* **85**(9), 1609-1611.
- Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Косова Д.А., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонов Д.А., Дедушенко С.К. (2021) Физико-химическое и термохимическое изучение эттрингита. *Геохимия* **66**(12), 1156-1166.
- Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Kosova D.A., Vigasina M.F., Melchakova L.V., Ksenofontov D.A., Dedushenko S.K. (2021) Physicochemical and Thermochemical Study of Ettringite *Geochem. Int.* **59**(12), 1188-1198.
- Степанов В.И., Матросова Т.Н., Быкова А.Е. (1981) О генезисе таумасита из различных типов месторождений и его химический состав. *Труды Минералогического музея АН СССР* **29**, 107-110.
- Стрелюк Т.Л., Чеснокова Э.Ф., Вернослава З.С. (1976) О находке таумасита на Коршуновском железорудном месторождении (юг Сибирской платформы). *Вопросы минералогии и геохимии изверженных пород Восточной Сибири*. Иркутск, 24-27.
- Штарк Й., Больманн К., Зайфарт К. (1998) Является ли эттрингит причиной разрушения бетона? *Цемент и его применение* (2), 13-22.
- Aguilera J., Valera M.T.B., Vázquez T. (2001) Procedure of synthesis of thaumasite. *Cem. Concr. Res.* **31**, 1163-1168.
- Barnett S.J., Adam C.D., Jackson A.R.W. (2000) Solid solutions between ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, and thaumasite $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6][\text{SO}_4][\text{CO}_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *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 solution between thaumasite and ettringite. *Cem. Concr. Res.* **32**, 719-730.
- Bensted J. (1999) Thaumasite – background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes. *Cem. Concr. Res.* **21**, 117-121.
- Brough A.R., Atkinson A. (2001) Micro-Raman spectroscopy of thaumasite. *Cem. Concr. Res.* **31**, 421-424.
- Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, **2014**. 1726 p.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer Nature Switzerland AG. 1376 p.
- Crammond N.J. (1985) Thaumasite in failed cement mortars and renders from exposed brickwork. *Cem. Concr. Res.* **15**, 1039-1050.
- Drábik M., Gáliková L. (2003) Method of thermal analysis in the detection of thaumasite and its presence in the sulphate-attacked concrete. *Solid State Phenom.* **90-91**, 33-38.
- Drábik M., Tunega D., Balkovic S., Fajnor V.S. (2006) Computer simulationnnnnnnns of hydrogen bonds for better understanding of the data of thermal analysis of thaumasite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **85**(2), 469-475.
- Edge R.A., Taylor H.F.W. (1971) Crystal structure of thaumasite $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystal.* **B27**, 594-601.
- Font-Altaba M. (1960) A thermal study of thaumasite. *Miner. Mag.* **32**, 567-572.
- Gatta G.D., McIntyre G.J., Swanson J.G., Jacobsen S.D. (2012) Minerals in cement chemistry: A single-crystal neutron diffraction and Raman spectroscopic study of thaumasite, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.* **97**, 1060-1069.
- Grubessi O., Mottana A., Paris E. (1986) Thaumasite from the Tschwinning (N'Chwanning) mine, South Africa. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.* **35**, 149-156.
- Hartshorn S.A., Sharp J.H., Swamy R.N. (1999) Thaumasite formation in Portland-Limestone cement pastes – A cause of deterioration of Portland cement and related substances in the presence sulphates. *Cem. Concr. Res.* **29**(8), 1331-1240.
- IMA list of minerals. [http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_\(2021-11\).pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_(2021-11).pdf)
- Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J. (2003) Thermal expansion of hydrated six-coordinate silicon in thaumasite, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6][\text{SO}_4][\text{CO}_3]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Chem. Minerals* **30**, 321-329.
- Kirov G.N., Pouliet C.N. (1968) On the infra-red spectrum and thermal decomposition products of thaumasite, $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{CO}_3/\text{SO}_4)\text{SiO}_4\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. *Miner. Mag.* **36**, 1003-1011.
- Kiseleva I.A., Kotelnikov A.R., Martynov K.V., Ogorodova L.P., Kabalov Yu.K. (1994) Thermodynamic properties of strontianite-witherite solid solution $(\text{Sr},\text{Ba})\text{CO}_3$. *Phys. Chem. Minerals* **21**, 392-400.
- Kostova B., Petkova V., Kostov-Kytin V., Tzvetlanova Y., Avdeev G. (2021) TG/DTG/DSC and high temperature in situ XRD analysis of natural thaumasite. *Thermochim. Acta* **697**, № 178863.
- Kresten P., Berggren G. (1976) The thermal decomposition of thaumasite from Mothae kimberlite pipe, Lesotho, South Africa. *J. Thermal Anal.* **9**, 23-28.
- Kulik D. GEMS-PSI 2.1, PSI, Villigen, Switzerland, 2006 available at <http://leswebpsi.ch/software/GEMS-PSI>
- Lane M. (2007) Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. *Am. Mineral.* **92**, 1-18.

- Lothenbach B., Winnefeld F. (2006) Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **36**(2), 209-226.
- Lothenbach B., Kulik D.A., Matschei T., Balonis M., Baquerizo L., Dilnesa B., Miron G.D., Myers R.J. (2019) Gemdata 18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.* **115**, 472-506.
- Macphee D.E., Barnett S.J. (2004) Solution properties of solids in the ettringite – thaumasite solid solution series. *Cem. Concr. Res.* **34**, 1591-1598.
- Martinez-Ramirez S., Blanco-Valera M.T., Rapazote J. (2011) Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration. *Constr. Build. Mater.* **25**, 21-29.
- Martucci A., Cruciani G. (2006) In situ time resolved synchrotron powder diffraction study of thaumasite. *Phys. Chem. Minerals* **33**, 723-731.
- Matschei T., Glasser F.P. (2015) Thermal stability of thaumasite. *Mater. Struct.* **48**, 2277-2289.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* **403**, 251-256.
- 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.
- Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Scrivener K., Rentsch D., Figi R. (2008) A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. *Cem. Concr. Res.* **38**, 337-349.
- Scholtzová E., Kucková L., Kožišek J., Palková H., Tunega D. (2014) Experimental and computational study of thaumasite structure. *Cem. Concr. Res.* **59**, 66-72.
- Van Aardt J.H.P., Visser S. (1975) Thaumasite formation: a cause of deterioration of Portland cement and related substances in the presence of sulphates. *Cem. Concr. Res.* **5**(3), 225-232.