

2H-ПОЛИТИПЫ КВИНТИНИТА ИЗ КОВДОРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ, РОССИЯ)

Е. С. Житова¹, С. В. Кривовичев^{1,2}, А. А. Золотарев¹, В. Н. Яковенчук²

¹ – Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,
skrivovi@mail.ru, aazolotarev@gmail.com

² – Отдел микро- и нанопористых материалов, КНЦ РАН, Мурманская обл., Апатиты,
yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

Квинтинит $Mg_4Al_2(OH)_{12}[(CO_3)(H_2O)_3]$ относится к классу слоистых двойных гидроксидов (СДГ) и имеет два описанных политипа – квинтинит-2H и квинтинит-3T [Chao, Gault, 1997]. Кристаллическая структура квинтинита-2H впервые была определена Аракчеевой и др. [Аракчеева и др., 1996] на бразильском образце квинтинита в гексагональной группе $P-62m$, $a = 5.283(3)$, $c = 15.150(9)$ Å. Структура квинтинита состоит из положительно заряженных слоев, между которыми расположены анионные карбонатные группы и молекулы воды. СДГ широко используются для селективного извлечения анионов, очистки растворов и подготовки различных видов комбинированных катализаторов, а также в фармацевтике [Rivers, 2001].

В данной работе изучены образцы квинтинита из доломитовых карбонатитов Ковдорского массива (Кольский п-ов, Россия). Квинтинит развит преимущественно в магнетито-кальцитовых породах, где образует как тесные сростания друг с другом, так и самостоятельные кристаллы [Иванюк и др., 2002]. В ходе данного исследования были решены и описаны структуры трех различных гексагональных модификаций квинтинита. Монокристалльные съемки проводились на приборе STOE IPDS II, оснащенный рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image plate). Структуры были решены с помощью пакета программ Wingx, содержащего программный комплекс Shelx [Sheldrick, 1997].

Кристаллическая структура квинтинита-2H-3c решена прямыми методами и уточнена до $R_I = 0.055$ [Krivovichev et al., 2010]. Минерал тригональный, пространственная группа $R32$, параметры (в гексагональных осях) $a = 5.2745(7)$, $c = 45.36(1)$ Å. Ячейка является трехкратной вдоль параметра c по сравнению с обычной ячейкой в политипе 2H [Аракчеева и др., 1996]. При этом причиной утроения параметра c в нашей структуре является катионное упорядочение (рис. 1, Ia). В структуре существует три симметрично независимых октаэдрических катионных позиции. При структурном исследовании такие катионы как Mg^{2+} и Al^{3+} идентичны, поскольку имеют близкие порядковые номера, в связи с чем единственный способ различить их состоит в анализе длин связей М-О. Структурное уточнение показало, что существует одна позиция М с длиной связи 1.936–1.940 Å (соответствует длине связи Al-O) и две позиции М с длинами связей М-О 2.042–2.045 и 2.070–2.077 Å (соответствует длине связи Mg-O). Рассмотрение обратного пространства показало присутствие сильных и четких Брэгговских рефлексов и нечетко различимых слабых рассеянных линий (рис. 1, Ib, в). Подобные линии могут быть выделены в отдельные максимумы, проинтегрированные и уточненные. Если включать эти слабые рефлекссы в индцирование массива данных, то полученная элементарная ячейка является ромбоэдрической ($a = 5.2745(7)$, $c = 45.36(1)$ Å). Индцирование только четких Брэгговских рефлекссов даёт параметры подструктуры $a = 3.045$, $c = 15.12$ Å, которые полностью согласуются с параметрами элементарной ячейки для 2H₁ политипа Mg-Al слоистых двойных гидроксидов.

Кристаллическая структура квинтинита-2H была решена прямыми методами и уточнена до $R_I = 0.035$ в пространственной группе $P6_3/mcm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 3.0446(9)$ Å, $c = 15.178(5)$ Å, $V = 121.84(6)$ Å³. Анализ сечений обратного

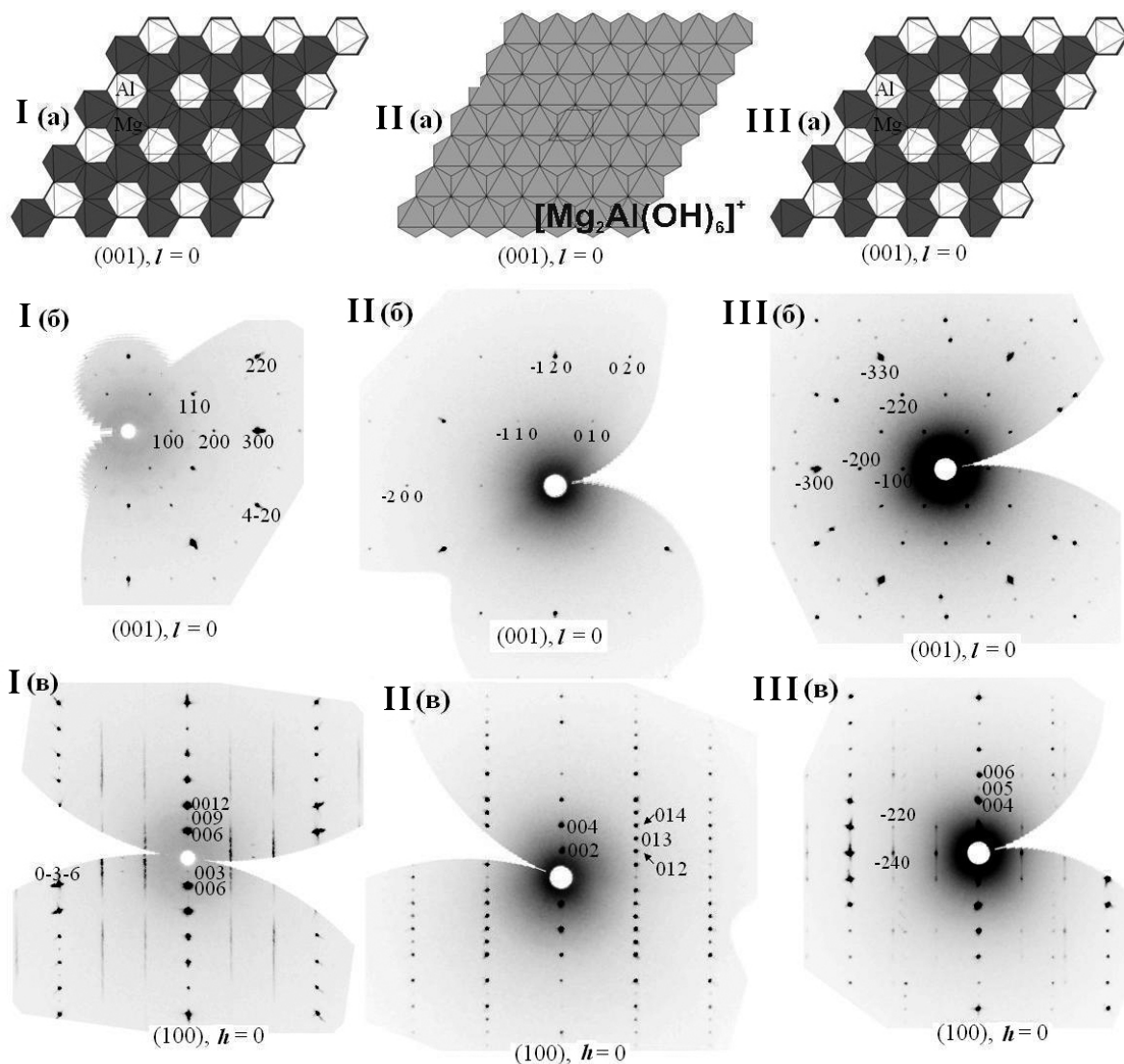


Рис. 1. I – упорядочение в метал-гидроксильных слоях квинтинита-2H-3с, проекция на плоскость (001) (а) и реконструкция обратного пространства на плоскость (001) (б) и плоскость (100) (в); II – разупорядоченный метал-гидроксильный слой квинтинита-2H, проекция на плоскость (001) (а) и реконструкция обратного пространства на плоскости (001) (б) и (100) (в); III – упорядоченный метал-гидроксильный слой квинтинита-2H-1с, проекция на плоскость (001) (а) и реконструкция обратного пространства на плоскости (001) (б) и (100) (в).

пространства (100) и (001) (рис. 1, IIб, в) показывает абсолютное отсутствие сверхструктурных рефлексов, которые могли бы свидетельствовать о Mg-Al упорядочении в метал-гидроксидных слоях. Структура состоит из двойных гидроксидных слоев $[M(OH)_2]$ с разупорядоченным распределением Mg^{2+} и Al^{3+} (рис. 1, IIа). Средняя длина связи $\langle M-OH \rangle$ составляет 2.017–2.020 Å. Данный образец квинтинита может быть описан как Mg-Al-разупорядоченный, в отличие от Бразильских квинтинитов, изученных Аракчеевой и др. [Аракчеева и др., 1996], которые имеют катионное упорядочение в слоях [Zhitova et al., 2010].

Кристаллическая структура квинтинита-2H-1с была решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.060$ в пространственной группе $P-3c1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.2720(6)$, $c = 15.113(3)$ Å. Рассмотрение обратного пространства показало наличие сильных и четких, а также более слабых, но четких Брэгговских рефлексов (рис. 1, IIIб, в), что свидетельствует о Mg-Al упорядочении в метал-гидроксильных

слоях (рис. 1, Ша). Наиболее близким к исследованному образцу является квинтинит-2H, структура которого была определена Аракчеевой с соавторами [Аракчеева и др., 1996] в гексагональной группе $P-62m$. Отличие этой структуры от структуры, изученной нами, заключается в строении межслоевого пространства. В работе [Аракчеева и др., 1996] межслоевое пространство разделяется на два чередующихся типа, один из которых содержит только карбонатные группы, а другой – только молекулы воды. В исследованной нами структуре анионные слои идентичны друг другу и состоят из разупорядоченных карбонатных групп и молекул воды.

Для всех изученных образцов были получены химические анализы, соотношение катионов для всех образцов $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$, что соответствует составу квинтинита.

Образование разных политипов и упорядоченных структур связано с различными условиями образования, в частности, с температурой и скоростью роста.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук «МК-1783.2010.5» и гранта РФФИ (№ 10-05-00431).

Литература

Аракчеева А. В., Пуцаровский Д. Ю., Атенцио Д., Любман Г. Ю. Кристаллическая структура и сравнительный химический анализ $Al_2Mg_4(OH)_{12}(CO_3)3H_2O$, нового минерала из группы гидроталькит-манассеита // Кристаллография. 1996. Т. 41. С. 972–981.

Иванюк Г. Ю., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А. Минералы Ковдора. Минералы Лапландии. 2002. С. 281–284.

Chao G. Y., Gault R. A. Quintinite-2H, quintinite-3T, charmarite-2H, charmarite-3T and caresite-3T. A new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite/manasseite group // Can. Mineral. 1997. Vol. 35. P. 1541–1549.

Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Pakhomovsky Y. A., Ivanyuk G. Yu. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 1. Quintinite-2H-3c from Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, Russia // Mineral. Mag. 2010. Vol. 74(5). P. 821–832.

Zhitova E. S., Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Pakhomovsky Ya. A., Ivanyuk G. Yu. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 3. The crystal structure of Mg,Al-disordered quintinite-2H // Mineral. Mag. 2010. Vol. 74(5). P. 841–848.

Rives, V., ed. Layered Double Hydroxides. Present and Future. Nova Science Publishers Inc, 2001.

Sheldrick G. SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. Universität Göttingen, Germany, 1997.