

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ЖИТОВА Елена Сергеевна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург

2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель:

Кривовичев Сергей Владимирович,
Доктор геолого-минералогических наук,
Санкт-Петербургский государственный
университет, г. Санкт-Петербург

Официальные оппоненты:

Зубкова Наталья Витальевна
Доктор геолого-минералогических наук,
Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова, г. Москва

Лялина Людмила Михайловна
Кандидат геолого-минералогических наук,
Геологический институт Кольского научного
центра РАН, г. Апатиты

Ведущая организация:

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук (ИГЕМ РАН),
г. Москва

Защита состоится 20 октября 2016 года в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.232.25, по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199178, Санкт-Петербург, 10 линия В.О., д. 33-35, Институт наук о Земле, ауд. 74.

e-mail: e.badanina@spbu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке имени А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9). Автореферат и диссертация размещены на сайте <https://disser.spbu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Кандидат геол.-мин. наук



Е.В. Баданина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются активно исследуемым в настоящее время классом материалов, что связано с их уникальными физико-химическими свойствами, обусловленными особенностями кристаллической структуры. Её основу составляют положительно заряженные октаэдрические слои бруситового типа, между которыми располагаются молекулы воды и дополнительные анионы (карбонат-, гидроксид-, сульфат-, фосфат-, хлорид-ионы и т.д.). В связи с тем, что октаэдрические слои имеют положительный заряд, слоистые двойные гидроксиды являются редким случаем анионных обменников. Они широко используются для селективного извлечения анионов из раствора, создания катализаторов, абсорбции тяжёлых металлов и органических соединений, в фото- и электрохимии и фармацевтике.

Интерес к природным слоистым двойным гидроксидам обусловлен недостаточной изученностью данного класса минералов в структурном плане. В промышленных целях используются искусственные слоистые двойные гидроксиды, представленные тонкодисперсными порошками, что затрудняет детальное исследование кристаллической структуры. Природные слоистые двойные гидроксиды достаточно редки и еще реже образуют достаточные по размеру и качеству кристаллы для проведения структурных исследований. Ковдорский щелочно-ультраосновной комплекс (Кольский п-ов, Россия) является уникальным местом находки природных слоистых двойных гидроксидов, поскольку ковдорский квинтинит, которому посвящена основная часть работы, образует кристаллы, разнообразные по размеру, цвету, формам выделения и габитусу. Помимо ковдорского квинтинита, в работе изучены образцы квинтинита, гидроталькита и пироаурита из различных российских и зарубежных месторождений.

Высокая кристалличность природных образцов в сравнении с синтетическими слоистыми двойными гидроксидными позволила исследовать их с помощью комплекса методов: ИК-спектроскопии, электронно-зондового

микроанализа, порошковой рентгеновской дифракции, а самое главное - современными методами рентгеноструктурного анализа с использованием высокоэффективных плоских детекторов рентгеновского излучения (CCD, Image Plate). Это дало возможность детального изучения кристаллической структуры, в частности, политипии, катионного упорядочения, образования сверхструктур, что значительно расширяет общее представление о кристаллохимии этого класса соединений.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось кристаллохимическое исследование квинтинита, гидроталькита и пироаурита из месторождений России и зарубежных стран с целью изучения их минералогической принадлежности, особенностей политипии и внутреннего строения.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- 1) детальный просмотр и микроскопическое изучение минералогического материала;
- 2) рентгеноструктурный анализ образцов методом дифракции рентгеновских лучей на моно- и поликристаллах;
- 3) изучение химического состава минералов методами электронно-микронного анализа и ИК-спектроскопии;
- 4) анализ и обобщение полученного фактического материала.

Объекты и методы исследования

Объекты: квинтинит из Ковдорского ультраосновного комплекса (Кольский п-ов, Россия), Баженовского хризотил-асбестового месторождения (Средний Урал, Россия), Мариинского/Малышевского изумрудного месторождения (Средний Урал, Россия), Рудногогорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь, к СВ от Нижне-Илимска, Россия), карьера Цальберг (Бавария, Германия), шахты Франклин (Нью Джерси, США), Якупирангских шахт (Сан-Пауло, Бразилия), Таёжного железорудного месторождения

(центральная часть Алданского щита, Россия); гидроталькита из типового месторождения Снарум (Норвегия), Зеленцовской и Прасковье-Евгеньевской копи (Южный Урал, Россия), Талнахского месторождения полиметаллических руд (близ Норильска, Средняя Сибирь, Россия), из месторождения Сомервиль (округ Сент-Лоренс, Нью-Йорк, США) и пироаурита из типового Fe-Mn месторождения Лонгбан (Вермланд, Швеция), провинции Венето (Италия).

Методы: рентгеноструктурный анализ, порошковая рентгенография, электронно-зондовый микроанализ, ИК-спектроскопия. Исследования проводились на кафедре кристаллографии, в ресурсных центрах СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель», а также в Геологическом институте и Центре Наноматериаловедения (ЦНМ) Кольского Научного центра (КНЦ) РАН.

Научная новизна

- 1) Проведена идентификация ряда природных слоистых двойных гидроксидов из различных месторождений, однозначно определена их минералогическая принадлежность.
- 2) Кристаллохимическое исследование квинтинита выявило наличие пяти политипов минерала: $2T-3c[6R]$, $3R$, $1M$, $2H$, $2T$, три из которых: $2T-3c[6R]$, $1M$, $2H$, ранее не были описаны, а два других: $3R$, $2T$, близки к ранее известным (Allmann and Jepsen, 1969; Аракчеева и др., 1996).
- 3) На основании полученных результатов сделаны выводы касательно генезиса и условий роста различных политипов квинтинита.
- 4) Кристаллохимическое исследование гидроталькита выявило две политипные модификации: $3R$ и $2H$, для пироаурита был обнаружен только $3R$ политип.
- 5) Разработан способ рентгеновской идентификации карбонатных минералов группы гидроталькита и квинтинита на основе межслоевых расстояний (d). Показано отличие карбонатных членов группы

гидроталькита от таковых представителей группы квинтинита по данным ИК-спектроскопии.

Практическая значимость: Полученные в работе данные полезны для идентификации синтетических слоистых двойных гидроксидов, определения новых возможностей использования синтетических аналогов минералов группы квинтинита и гидроталькита в различных областях промышленности. Выявление пяти политипов квинтинита в Ковдорском массиве вносит большой вклад в реконструкцию условий минералообразования. Результаты проведённых исследований могут быть использованы в лекционных курсах «Минералы как перспективные материалы», «Кристаллохимия».

Результаты уточнения кристаллических структур квинтинита, пироаурита и гидроталькита (сингония, пространственная группа, параметры элементарных ячеек, координаты атомов) включены или будут включены в базу данных кристаллических структур неорганических соединений Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Полученные материалы пополнили базы данных по минералогии.

Защищаемые положения:

1. На примере квинтинита впервые показано, что упорядочение катионов в кристаллических структурах слоистых двойных гидроксидов с $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ и ромбоэдрическим типом упаковки слоёв приводит к понижению симметрии с тригональной (политип $3R$) до моноклинной (политип $1M$).
2. Различные способы укладки октаэдрических слоёв в кристаллических структурах слоистых двойных гидроксидов с $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ вызывают образование трёхмерно упорядоченных структур, что показано на примере политипов квинтинита: $2T$ - $3c[6R]$, $2T$ и $2H$.
3. Межслоевое расстояние (d) в $Mg-Al-CO_3$ и $Mg-Fe-CO_3$ слоистых двойных гидроксидах определяется зарядом слоя ($M^{2+}:M^{3+}$

соотношение) и может служить диагностическим признаком определения карбонатных минералов надгруппы гидроталькита.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных совещаниях: Фёдоровских сессиях (Санкт-Петербург, 2010 и 2012); Международной конференции по глинам, глинистым минералам и слоистым материалам (Москва, 2009; Санкт-Петербург, 2013); международной конференции «Минералы как перспективные материалы II» (Апатиты, 2010); 1-ой Европейской Минералогической конференции (Франкфурт-на-Майне, 2012); XVII международной конференции по кристаллохимии, дифрактометрии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011); VI национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2011); I и III Всероссийской молодёжной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2009 и 2011); конференции студенческого научного общества Геологического факультета СПбГУ (Санкт-Петербург, 2011); III Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013); 18 Международном симпозиуме по реакционной способности твердых веществ (Санкт-Петербург, 2014); 21-ого конгресса Международной Минералогической Ассоциации (Йоханнесбург, 2014); XVIII Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Екатеринбург, 2014); XII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии (Апатиты, 2015); международной конференции «Euroclay 2015» (Эдинбург, 2015); 29-ом конгрессе Европейской Кристаллографической ассоциации (Ровинь, 2015); 8-ой Европейской конференции по минералогии и спектроскопии (Рим, 2015).

По теме диссертации опубликовано 32 работы, в том числе 8 статей и тезисы 23 докладов, защищена диссертация на звание PhD СПбГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (договора: 14-05-31229, 15-35-50231), проекта СПбГУ (шифр: 3.37.222.2015), проектов Российского Научного Фонда (соглашение 14-17-00071 и 16-17-10173), гранта президента РФ для молодых кандидатов наук (договор 14.W01.15.3296-МК), а также стипендий Президента РФ (2013-2014) и Ректорской стипендии СПбГУ (2014-2015). Первые экспериментальные работы проводилась с использованием оборудования, закупленного СПбГУ в рамках национального проекта «Образование» в 2006-2007 гг. (пилотный проект геологического факультета СПбГУ «Молекулярная геохимия и биогеохимия»), в последующем исследование проводилось в ресурсных центрах СПбГУ «Дифракционные методы исследования» и «Геомодель», на кафедре кристаллографии СПбГУ и в КНЦ РАН.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, заключения и 5 глав; содержит 289 страниц текста, 64 рисунка, 142 таблицы и список литературы включающий 209 наименований. Во введение приведена общая характеристика работы. В главе 1 – литературный обзор по слоистым двойным гидроксидам, включающий общую характеристику слоистых двойных гидроксидов и их политипии, кристаллохимию и номенклатуру природных СДГ. Глава 2 – описание геологического местонахождения, парагенезиса и морфологии изученных образцов, результаты исследования их химического состава. Глава 3 посвящена результатам рентгеновского исследования образцов с помощью монокристалльного и порошкового метода, политипному разнообразию изученных минералов, вопросам упорядочения и разупорядочения катионов в металл-гидроксильных слоях и распределению анионов на межслоевом уровне. В главе 4 рассмотрена зависимость межслоевого расстояния от соотношения $M^{2+}:M^{3+}$. В главе 5 приводятся и обсуждаются результаты спектроскопического исследования образцов. В

заключении рассматривается тезисное изложение основных результатов работы.

Благодарности

Данная работа выполнена на кафедре кристаллографии СПбГУ под руководством д.г.-м.н., С.В. Кривовичева, которому автор выражает благодарность за всестороннюю помощь, вовлечение в науку (конференции, конкурсы и гранты) с момента прихода на кафедру и доброе отношение. Автор признателен А.А. Золотарёву (мл.), который являлся соруководителем данной работы с 2007 по 2012 год, за обучение и терпение. Данная работа также была бы невозможна без сотрудничества с коллегами ЦНМ КНЦ РАН, в первую очередь, В.Н. Яковенчуком, Г.Ю. Иванюком, А.Я. Пахомовским и другими, которых автор благодарит за обучение не жалея сил, полевые минералогические выезды и всестороннюю поддержку. Автор признателен за формальную и неформальную помощь всех сотрудников кафедр кристаллографии, минералогии СПбГУ, РЦ СПбГУ «Рентгеновские методы исследования» и «Геомодель», особенно М.Г. Кржижановской, А.Н. Зайцеву, С.Н. Бритвину, О.И. Сийдре, Д.В. Спиридоновой, А.А. Антонову, Н.В. Платоновой, О.С. Грунскому, С.К. Филатову, Е.Ю. Авдонцевой, Е.В. Назарчуку, В.В. Гуржию, В.В. Шиловских, Н.С. Власенко, а также проф. кафедры минералогии МГУ И.В. Пекову. Автор признателен В.Н. Яковенчуку, музею минералогии СПбГУ (А.А. Антонову), И.В. Пекову, М.П. Попову, Минералогическому музею им. Ферсмана РАН (Д.Ю. Белаковскому), Музею естественной истории Смитсониевского института (Вашингтон, США) (Дж. Посту) за предоставление образцов для исследования. Отдельно хочется выразить слова благодарности семье и друзьям.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. На примере квинтинита впервые показано, что упорядочение катионов в кристаллических структурах слоистых двойных гидроксидов с $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ с ромбоэдрическим типом упаковки слоёв приводит к понижению симметрии с тригональной (политип $3R$) до моноклинной (политип $1M$).

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) - класс соединений, представленный как минералами (надгруппа гидроталькита), так и их синтетическими аналогами с общей химической формулой $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(\text{OH})_2]^{q+}(X^{n-})_{q/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} и M^{3+} - катионы металла, X - анион (Rives et al., 2001; Evans and Slade, 2006; Britvin, 2008; Krivovichev et al., 2010; Mills et al., 2012). Слоистые двойные гидроксиды структурно сходны с бруситом $\text{Mg}(\text{OH})_2$, кристаллическая структура которого состоит из соединённых ребрами октаэдров $\text{Mg}(\text{OH})_6$. В кристаллических структурах СДГ часть октаэдрических позиций заселена трёхвалентными катионами (Рис. 1с), что придаёт гидроксильному слою положительный заряд, который компенсируется анионными группами, расположенными в межслоевом пространстве. Состав СДГ может изменяться в широком диапазоне, слоистая структура этих соединений имеет множество вариантов укладки слоёв, благодаря чему образуются различные политипы. Согласно официальной номенклатуре, введённой Ст. Дж. Миллсом с соавторами в 2012 году (Mills et al., 2012) квинтинит $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ является архетипом для минералов одноименной группы и характеризуется соотношением катионов $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$.

Для установления химического состава изученных образцов использовались метод электронно-зондового микроанализа (в основном, характеристика металл-гидроксильных слоёв) и ИК-спектроскопия (в основном для характеристики межслоевого пространства).

До нашего исследования для квинтинита предполагалось два политипа: $2H$ и $3R$. В данной работе было выполнено монокристаллическое рентгенодифракционное исследование образцов квинтинита из различных

месторождений. Исследование основной части образцов с ромбоэдрическим типом упаковки слоёв выявило наличие дополнительных рефлексов на $hk0$ секциях обратного пространства, которые свидетельствуют о наличии сверхструктуры. Индексирование массива дифракционных данных позволило определить моноклинную C -ячейку. Кристаллическая структура была уточнена в пространственной группе $C2/m$ (Табл. 1). Для данной кристаллической структуры характерно упорядоченное распределение катионов Mg и Al, занимающих две неэквивалентные позиции, в металл-гидроксильном слое с образованием сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (Рис. 2с). Позиции Mg четко отличаются от Al по характерным средним длинам связей металл-кислород (Табл. 1). Понижение симметрии с тригональной до моноклинной вызвано трансляцией позиции Al вдоль направления чередования слоёв, что приводит к исчезновению оси третьего порядка и появлению плоскости зеркального отражения. Таким образом, кристаллическая структура является моноклинной, состоит из одного металл-гидроксильного слоя на ячейку и, согласно номенклатуре политипов (Guinier et al., 1984), должна быть обозначена как $1M$.

Классический квинтинит- $3R$, на $hk0$ секциях обратного пространства которого полностью отсутствовали дополнительные рефлексы (Рис. 2а), был обнаружен только в образцах, характеризующихся высоким содержанием железа. Кристаллическая структура данного политипа была уточнена в тригональной пространственной группе $R\bar{3}m$ (Табл. 1) и содержит одну независимую октаэдрическую позицию.

Таблица 1. Кристаллографические данные пяти политипов квинтинита

	3R	1M	2H	2T	2T-3c [6R]
Сингония	Тригон.	Монокл.	Гексагон.	Тригональная	
Пр. Гр.	<i>R-3m</i>	<i>C2/m</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P-3c1</i>	<i>R32</i>
<i>a</i> , Å	3.06	5.23-5.29	3.02-3.06	5.25-5.31	5.27
<i>b</i> , Å	= <i>a</i>	9.05-9.15	= <i>a</i>	= <i>a</i>	= <i>a</i>
<i>c</i> , Å	22.67	7.70-7.81	15.06- 15.23	15.07-15.23	45.36
β , °	90	103.0- 103.2	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	184.2	356-367	120-124	360-371	1093.0
<i>a</i> ₀ , Å	3.063	3.02-3.06	3.02-3.06	3.03-3.07	3.05
<i>d</i> , Å	7.56	7.53-7.61	7.56-7.63	7.53-7.61	7.56
Межатомные расстояния катион- кислород, Å	< <i>M</i> -O> 2.028	<Al-O> 1.915- 1.994 <Mg-O> 2.038- 2.059	< <i>M</i> -O> 2.007- 2.029	<Mg-O> 2.033-2.066 <Al-O> 1.928-1.983	<Al-O> 1.938 <Mg1-O> 2.074 <Mg2-O> 2.044

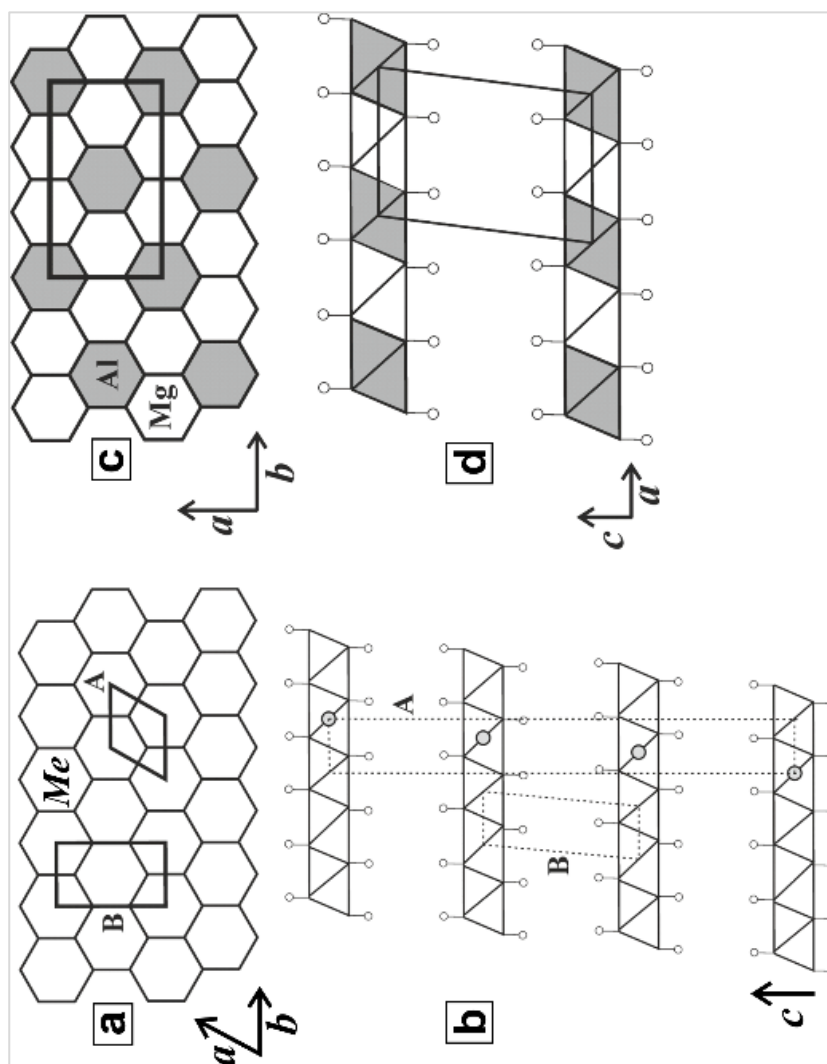


Рисунок 1. Кристаллическая структура квинтинита-3R (**a** – в плоскости металл-гидроксильного слоя, **b** – вдоль направления слоистости) и квинтинита-1M (**c** – в плоскости металл-гидроксильного слоя, **d** – вдоль направления слоистости).

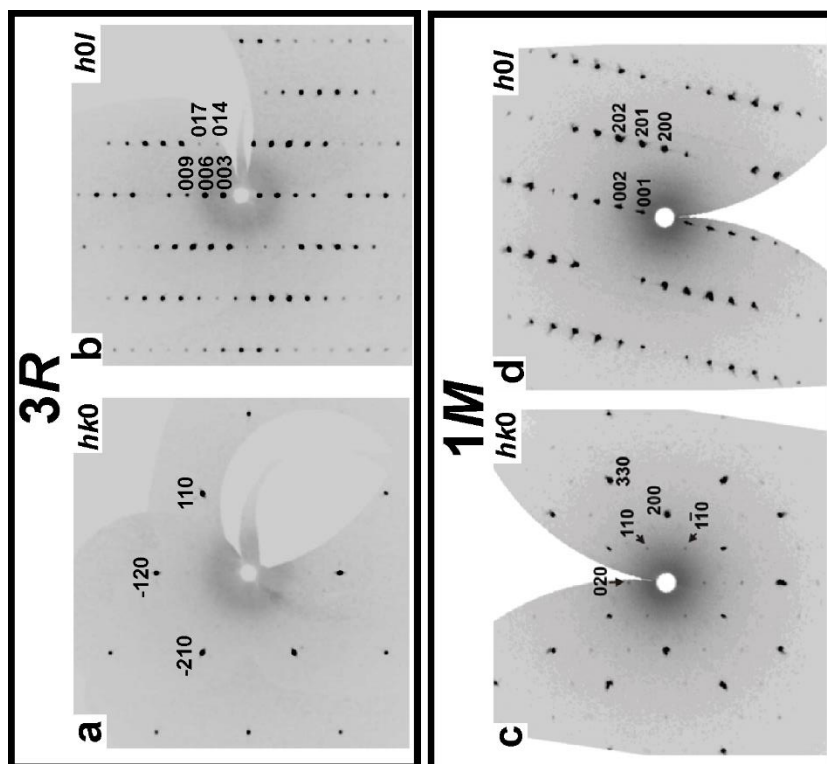


Рисунок 2. Секции обратного пространства квинтинита-3R: $hk0$ (a), $0kl$ (b) и квинтинита-1M: $hk0$ (c), $h0l$ (d).

2. Различные способы укладки октаэдрических слоёв в кристаллических структурах слоистых двойных гидроксидов с $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ вызывают образование трёхмерно упорядоченных структур, что показано на примере политипов квинтинита: $2T$ - $3c[6R]$, $2T$ и $2H$.

Исследование большей части ковдорских квинтинитов с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции показало присутствие только основных рефлексов на $hk0$ секциях обратного пространства (Рис. 3а), что свидетельствует об отсутствии упорядочения катионов внутри бруситоподобных слоёв. Кристаллические структуры таких образцов были уточнены в пространственной группе $P6_3/mmc$ (Табл. 1). Кристаллическая структура данного политипа состоит из двойных гидроксильных слоёв $[M(OH)_2]$ с разупорядоченным распределением катионов по октаэдрическим позициям (Рис. 4а). Длины связи $\langle M-O \rangle$ (Табл. 1) являются средними между величинами $\langle Mg-O \rangle$, $\langle Al-O \rangle$, $\langle Fe^{2+}-O \rangle$ и $\langle Fe^{3+}-O \rangle$. Согласно официальной номенклатуре (Guinier et al., 1984), данный политип должен быть обозначен как $2H$ (гексагональная симметрия, два слоя в ячейке) (Рис. 4а, б).

Как показали исследования, политипы с гексагональным типом упаковки слоёв не ограничиваются квинтинитом- $2H$. В ряде исследованных образцов на секциях $hk0$ обратного пространства присутствовали регулярные дополнительные рефлексy, представленные на секциях $0kl$ и $h0l$ обратного пространства как отдельными чёткими максимумами, так и диффузными полосами (Рис. 3с, f), что указывает на различную степень совершенства упорядоченности катионов в металл-гидроксильных слоях и от слоя к слою.

Кристаллические структуры таких образцов были решены и уточнены в тригональной пространственной группе $P-3c1$ (Табл. 1). Кристаллическая структура может быть представлена состоящей из $Mg-Al$ упорядоченных бруситоподобных слоёв, упакованных согласно гексагональному типу укладки (Рис. 4с, d). Как и в квинтините- $1M$, в плоскости металл-гидроксильного слоя позиции Mg и Al четко различаются по длинам связей

металл-кислород (Табл. 1). Однако, в данном случае упорядоченное распределение катионов Mg и Al не приводит к нарушению трансляционной симметрии, как это было обнаружено в квинтините-1M, а только меняет симметрию самого металл-гидроксильного слоя, что приводит к изменению общей симметрии политипа с гексагональной до тригональной. Поскольку данный политип является двухслойным и тригональным, то он обозначается с помощью добавочного суффикса $2T$ (Guinier et al., 1984).

Рассмотрение секций обратного пространства образца квинтинита Q1 показало присутствие сильных и четких брэгговских рефлексов (Рис. 3f) и слабых, но различимых диффузных линий (Рис. 3e). Последние отличались тем, что состояли из отдельных слабых максимумов (Рис. 3g, h), которые удалось проинтегрировать и использовать при уточнении структуры. Кристаллическая структура решена в пространственной группе $R32$ и уточнена до $R_1 = 0.055$. Ее характерной особенностью является то, что элементарная ячейка включает шесть слоёв. Основу структуры составляют металл-гидроксильные слои $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ (Рис. 5a), в которых Mg и Al расположены упорядоченно, занимая три независимых позиций в плоскости слоя: две Mg и одну Al (Рис. 5a; Табл. 1). Эффект формирования высокоупорядоченной структуры оказался возможным благодаря закономерному распределению катионов Mg и Al как в октаэдрическом слое, так и при чередовании слоёв вдоль оси c . Данная кристаллическая структура состоит из трёх двойных пакетов квинтинитового типа с гексагональным типом упаковки слоёв (Рис. 5b).

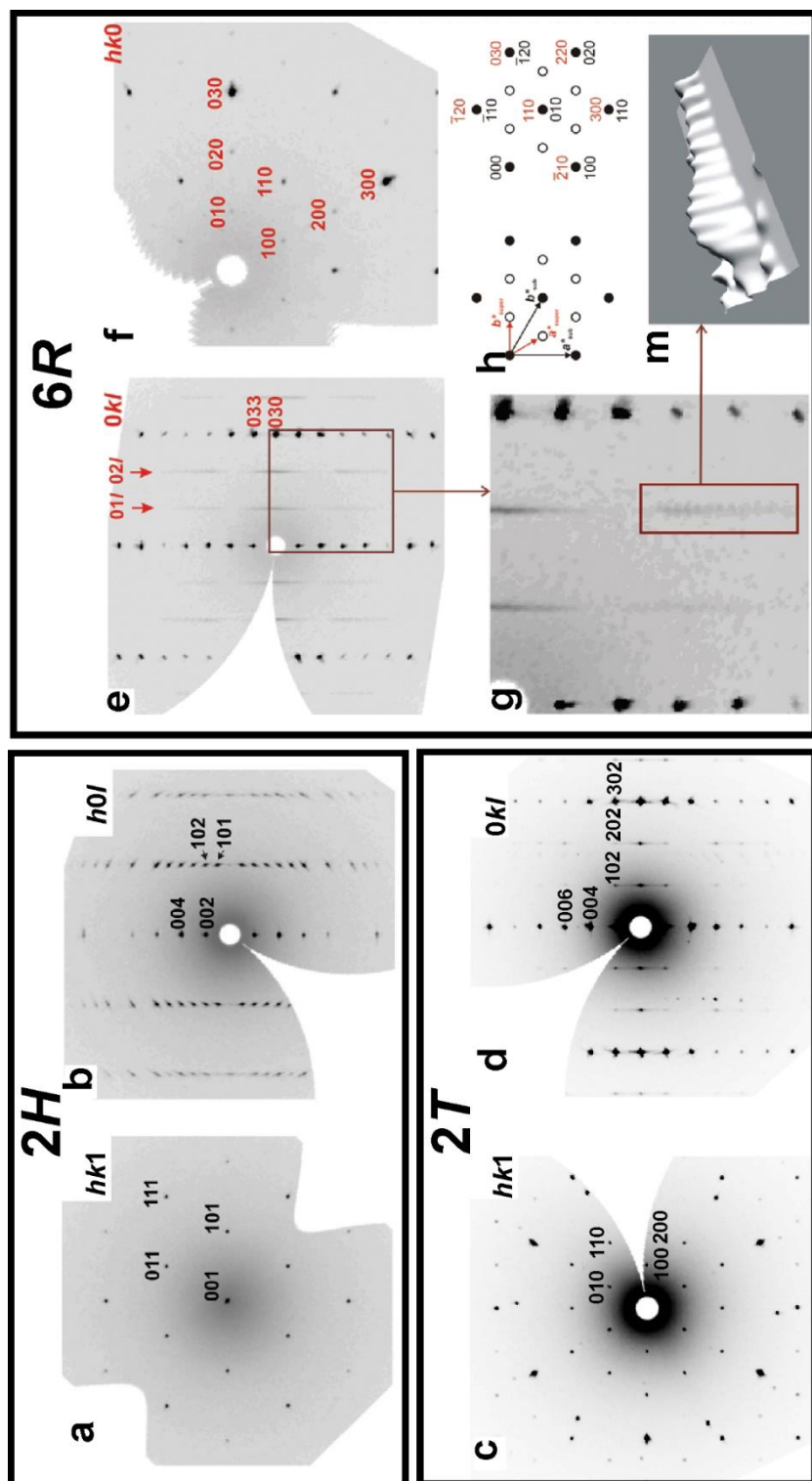


Рисунок 3. Секции обратного пространства квинтинита-2H: $hk1$ (a), $h0l$ (b); квинтинита 2T: $hk0$ (c), $0kl$ (d); квинтинита-2T-3c[6R]: $0kl$ (e), $hk0$ (f), увеличенная часть секции $0kl$ (g), трёхмерная реконструкция диффузной полосы (h).

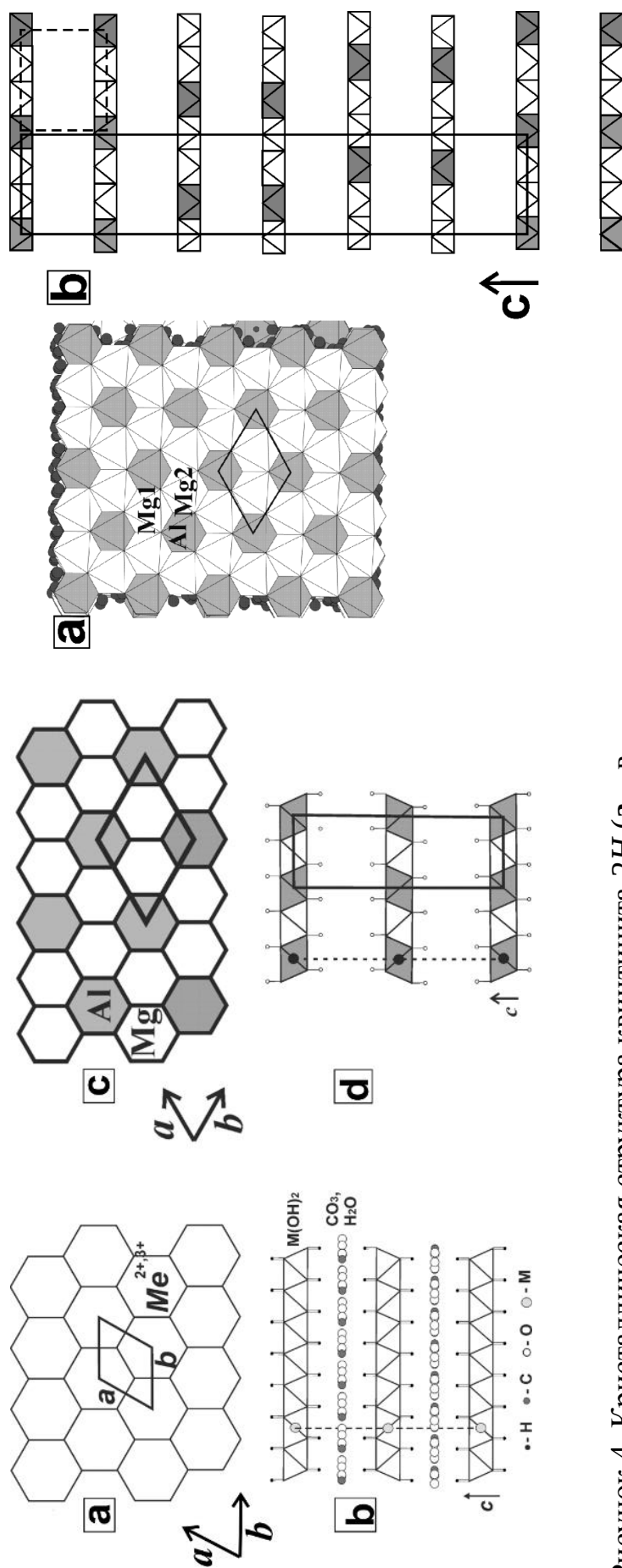


Рисунок 4. Кристаллическая структура квинтинита-2H (**a** – в плоскости металл-гидроксильного слоя, **b** – вдоль направления слоистости) и квинтинита-2T (**c** – в плоскости металл-гидроксильного слоя, **d** – вдоль направления слоистости).

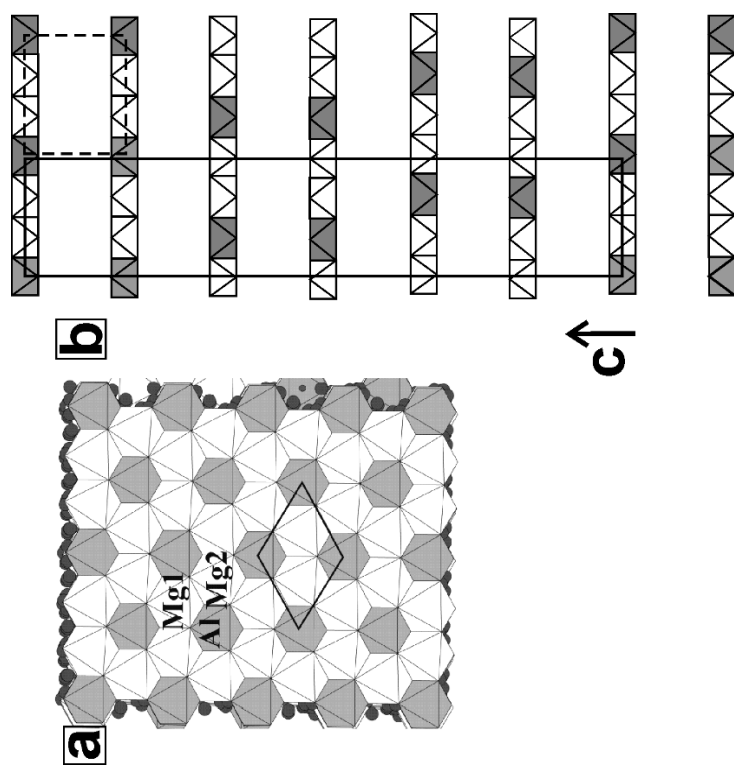


Рисунок 5. Кристаллическая структура квинтинита-2T-3c (**a** – в плоскости металл-гидроксильного слоя, **b** – вдоль направления слоистости).

3. Межслоевое расстояние (d) в Mg-Al-CO₃ и Mg-Fe-CO₃ слоистых двойных гидроксидах определяется зарядом слоя ($M^{2+}:M^{3+}$ соотношение) и может служить диагностическим признаком определения карбонатных минералов надгруппы гидроталькита.

Гидроталькит $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][(CO_3)(H_2O)_4]$ и пироаурит $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}][(CO_3)(H_2O)_4]$ являются карбонатными членами группы гидроталькита и характеризуются соотношением $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$. Кристаллохимическое исследование пироаурита позволило обнаружить только $3R$ политип, уточненный в пространственной группе $R-3m$. Гидроталькит был установлен в политипах $'2H'$ и $'3R'$, уточнение кристаллической структуры выполнялось в пространственных группах $R\bar{6}_3/mmc$ и $R-3m$, соответственно (Табл. 2). Данные поли типы характеризуются разупорядоченным распределением катионов в металл-гидроксильных слоях.

В результате проведенных уточнений была выявлена значимая разница в межслоевых расстояниях (d) карбонатных минералов группы гидроталькита и квинтинита, которые составляют около 7.80 и 7.56 Å, соответственно. Разница в межслоевом расстоянии легко регистрируется с помощью порошковой рентгенографии. Уточнение кристаллических структур показало, что высота октаэдрического слоя (h_{oct}) (Рис. 6) для квинтинита и гидроталькита практически идентична и составляет 1.97 и 2.01 Å, соответственно. Основная разница в межатомных расстояниях относится к толщине межслоевого пространства (не принимая во внимание длину водородных связей) (h_{int}) и составляет 3.83 и 3.67 Å для гидроталькита и квинтинита, соответственно.

Таблица 2. Кристаллографические данные гидроталькита и пироаурита

	Гидроталькит		Пироаурит
	3R	2H	3R
Сингония	Тригональная	Гексагональная	Тригональная
Пр. группа	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$
a , Å	3.07	3.05-3.08	3.09*-3.13
c , Å	23.33	15.48-15.61	23.34-23.52
V , Å ³	190.7	124-128	194-199
a_0 , Å	3.07	3.05-3.08	3.09*-3.13
d , Å	7.78	7.74-7.81	7.78-7.84
$\langle M-O \rangle$	2.039	2.021-2.040	2.054-2.075

* - Значение $a = 3.09$ относится к переходному образцу гидроталькит-пироаурит

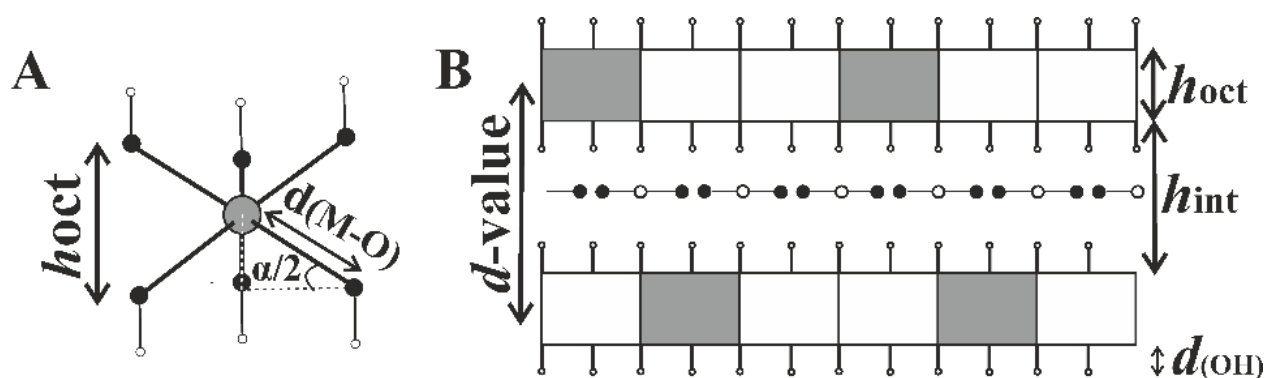


Рисунок 6. а) Геометрия октаэдра MO_6 из октаэдрического слоя СДГ, M^{2+} -центрированные октаэдры – белые, О – черный, Н – серый, M^{3+} и M^{3+} -центрированные октаэдры - серые; б) Компоненты межслоевого расстояния: высота октаэдрического слоя (h_{oct}), высота межслоя (h_{int}), длина водородной связи (d_{OH}).

Для сравнения химических формул минералов групп квинтинита и гидроталькита они были пересчитаны на одинаковое число октаэдров (12):

$M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ $[M^{2+}_8M^{3+}_4(OH)_{24}]^{4+}(CO_3)_2(H_2O)_x$ – отвечает карбонатным членам группы квинтинита, $x = 6$ на основе теоретического химического состава, $d \sim 7.56 \text{ \AA}$

$M^{2+}:M^{3+} = 3:1$ $[M^{2+}_9M^{3+}_3(OH)_{24}]^{3+}(CO_3)_{1.5}(H_2O)_x$ – отвечает гидроталькиту и пирроауриту, $x = 6$ на основе теоретического химического состава, $d \sim 7.80 \text{ \AA}$.

Данные формулы показывают, что разница в удельной плотности заряда металл-гидроксильного слоя существенна даже при расчёте формул на 12 октаэдров и составляет ~ 0.083 и $0.062 \text{ e/\AA}^2$ для квинтинита и гидроталькита, соответственно. Если рассматривать металл-гидроксильный слой и межслоевую прослойку как пластинки нулевой толщины с равномерно распределённым зарядом, то очевидно, что пластинки с большей плотностью заряда притягиваются друг к другу сильнее, чем пластинки с меньшей. Более сильное взаимодействие имеет следствием сокращение межслоевого расстояния.

На атомном уровне модель взаимодействия слоя с межслоевой прослойкой может быть рассмотрена с точки зрения теории валентности связи (Brown, 2009). Идеализированное распределение валентных усилий в карбонатных группах и молекуле воды показано на рис. 7. Для локального баланса валентных усилий на межслоевых атомах кислорода связи $O \cdots H$, образованные атомами O карбонатных групп должны быть короче, чем связи $H_2O \cdots H$, образуемые молекулами воды. В результате более высокое содержание анионных групп в межслое должно приводить к сокращению толщины межслоевого пространства и сокращению величины d .

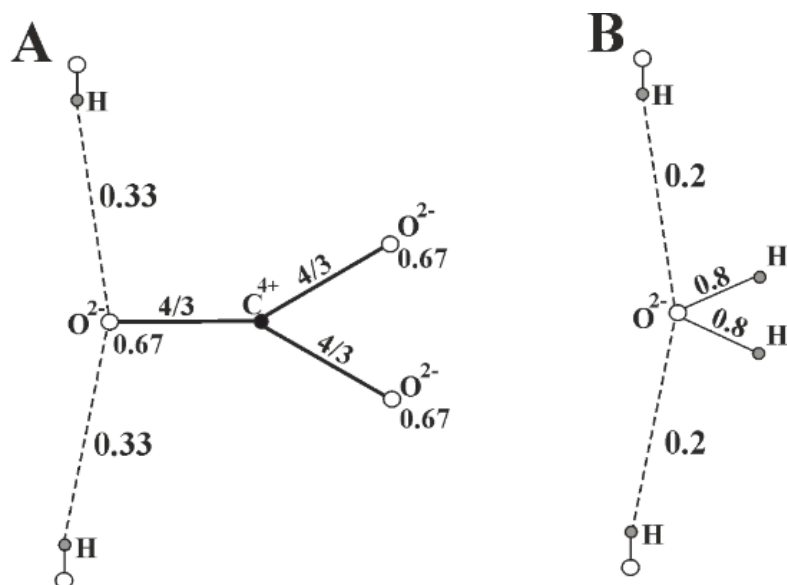


Рисунок 7. Геометрия и распределение валентных усилий для карбонатной группы (а) и молекулы воды (b).

На рис. 8 представлена экспериментально определённая зависимость межслоевого расстояния d от соотношения $M^{2+}:M^{3+}$ на примере гидроталькита, пироаурита и квинтинита. Существование отрицательной зависимости между зарядом металл-гидроксильного слоя слоистых двойных гидроксидов (q) и межслоевым расстоянием (d) предполагает, что соотношение $M^{2+}:M^{3+}$ может быть оценено по экспериментально определённым значениям межслоевого расстояния d и наоборот.

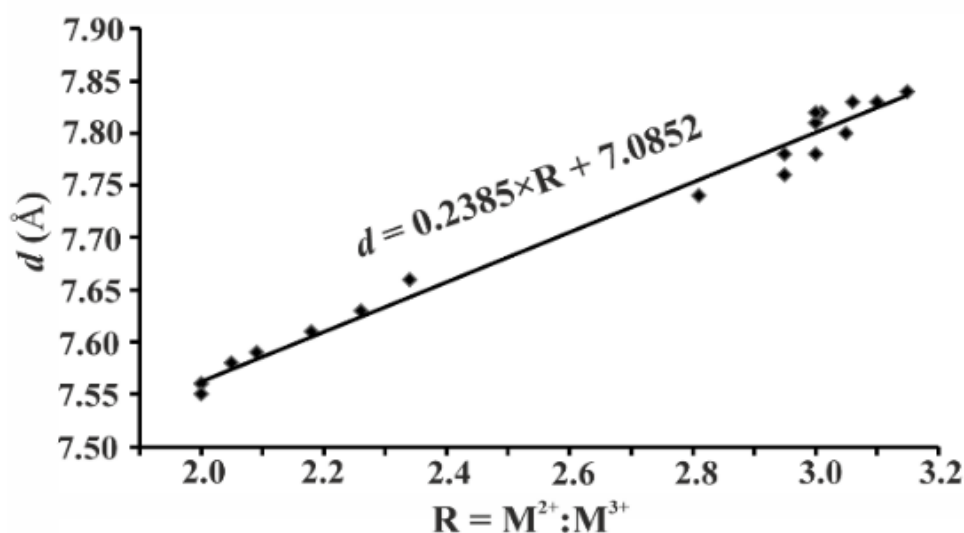


Рисунок 8. Экспериментально определённая зависимость между $M^{2+}:M^{3+}$ соотношением и межслоевым расстоянием (d) для Mg-Al-CO₃.

Выводы

1. Проведена идентификация ряда минералов групп гидроталькита и квинтинита из различных месторождений России и зарубежных стран. Исследования проводились с использованием методов электронно-зондового микроанализа, монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции, колебательной спектроскопии, что позволило дать детальную характеристику состава минералов (как металл-гидроксильных слоёв, так и межслоевых анионов) и их кристаллохимических особенностей. Для большей части образцов данное кристаллохимическое исследование проведено впервые.

2. На примере трёх наиболее распространённых минералов надгруппы гидроталькита: гидроталькита, пироаурита и квинтинита изучено политипное разнообразие, которое обусловлено сочетанием типа упаковки бруситоподобных слоёв и распределения катионов (упорядоченное, разупорядоченное) в металл-гидроксильных слоях. Для квинтинита обнаружено пять политипных модификаций: *3R*, *1M*, *2H*, *2T*, *2T-3c[6R]*. Кристаллическая структура квинтинита-*1M* является первым примером моноклинных политипов для слоистых двойных гидроксидов (СДГ) с двух- и трёхвалентными катионами. Понижение симметрии с тригональной до моноклинной вызвано упорядочением катионов при ромбоэдрическом типе укладки слоёв. Политип *1M* оказался самым распространённым при изучении квинтинитов различных месторождений. Классический разупорядоченный квинтинит-*3R*, кристаллическая структура которого близка к ранее опубликованной (Allman, Jepsen, 1969), обнаружен только в образцах с высоким содержанием Fe^{2+} . Впервые проведённое уточнение кристаллической структуры квинтинита-*2H* показало разупорядоченное распределение катионов в металл-гидроксильных слоях при гексагональном типе упаковки слоёв. Данный политип квинтинита обнаруживает широкое распространение в пределах Ковдорского комплекса. Упорядочение катионов в металл-

гидроксильном слое при гексагональном типе упаковки слоёв приводит к образованию политипа $2T$, кристаллическая структура которого близка к модели, предложенной Аракчеевой с соавторами (1996), но существенно отличается строением межслоевого пространства. Трёхмерное упорядочение катионов как внутри слоя, так и от слоя к слою приводит к образованию шестислойной кристаллической структуры квинтинита- $2T$ - $3c[6R]$, уточнение которой впервые выполнено в данной работе и которая является наиболее упорядоченной среди карбонатных слоистых двойных гидроксидов. Пироаурит обнаружен только в политипной модификации $3R$. Гидроталькит установлен в политипах $2H$ и $3R$.

3. Разработаны принципы рентгеновской диагностики карбонатных минералов группы гидроталькита ($M^{2+}:M^{3+} = 3:1$) относительно карбонатных минералов группы квинтинита ($M^{2+}:M^{3+} = 2:1$) и их синтетических аналогов по межслоевому расстоянию d , которое составляет 7.80 и 7.56 Å для членов первой и второй групп, соответственно. Получена экспериментальная зависимость, позволяющая рассчитывать соотношение $M^{2+}:M^{3+}$ из значения межслоевого расстояния d и наоборот.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Диссертация PhD СПбГУ:

1. **Zhitova E.S.** Crystal Chemistry of Natural Layered Double Hydroxides // Saint Petersburg State University studies in Earth Sciences. St. Petersburg University Press. 2013. – Vol. 1. № 1. PhD thesis.

Статьи в журналах из списка ВАК:

1. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N. **Zhitova E.S.**, Zolotarev A.A., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 1. Quintinite-2H-3c from the Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2010. Vol. 74. № 5. P. 821-832.
2. 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. 2. Quintinite-1M: First evidence of a monoclinic polytype in M^{2+} - M^{3+} layered double hydroxides // Mineralogical Magazine. 2010. Vol. 74. № 5. P. 833-840.
3. **Zhitova E.S.**, Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 3. The crystal structure of Mg, Al-disordered quintinite-2H // Mineralogical Magazine. 2010. Vol. 74. № 5. P. 841-848.
4. Кривовичев С.В., Антонов А.А., **Житова Е.С.**, Золотарев А.А., Кривовичев В.Г., Яковенчук В.Н. Квинтинит-1M из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия): кристаллическая структура и свойства // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 7: Геология, География. 2012. № 2. С. 3-10.
5. Паниковровский Т.Л. , **Житова Е.С.**, Кривовичев С.В., Золотарев А.А. мл, Бритвин С.Н., Яковенчук В.Н., Кржижановская М.Г. Температурный «эффект памяти» в политипах квинтинита-2H, -3R и -1M // Записки Российского Минералогического общества. 2015. CXLIV, № 2. С. 109-119.

6. **Zhitova E.S.**, Krivovichev S.V., Pekov I.V., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Correlation between the d -value and the $M^{2+}:M^{3+}$ cation ratio in Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides // Applied Clay Science. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.031>

7. **Житова Е. С.**, Иванюк Г. Ю., Кривовичев С. В., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Михайлова Ю. А. Минералогия и кристаллохимия пироаурита из Ковдорского массива (Кольский п-ов, Россия) и Fe-Mn месторождения Лонгбан (Вермланд, Швеция) // Записки Российского Минералогического общества. 2016. CXLV, № 3. С. 81-94.

Статьи в других изданиях:

8. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., **Zhitova E.S.** Natural double layered hydroxides: structure, chemistry, and information storage capacity // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2012. P. 87-91.

Тезисы конференций:

1. **Житова Е.С.**, Золотарев А.А., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Диффузионное рассеяние и тройная сверхструктура в квинтините-2H из Ковдорского массива (Кольский п-ов, Россия) // Всероссийская Молодёжная Научная Конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс. 2009. 148-150.

2. **Zhitova E.S.**, Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N. Cation ordering and threefold superstructure in Quintinite-2H from the Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, Russia // Clays, clay minerals and layered materials – CMLM2009. Moscow. 2009. 90.

3. **Житова Е.С.**, Золотарев А.А., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Пахомовский Я.А. Кристаллическая структура Mg,Al-разупорядоченного

квинтинита-2H // Международная Научная Конференция «Федоровская сессия 2010». Санкт-Петербург. 2010. 90-91.

4. **Житова Е.С.**, Кривовичев С.В., Золотарев А.А., Яковенчук В.Н. 2H-политипы квинтинита из Ковдорского массива (Колький п-ов, Россия). Материалы III Всероссийской Молодёжной Научной Конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс. 2011. 138-140.

5. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., **Zhitova E.S.**, Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides from the Kovdor alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. Polytypes of quintinite: cation ordering and superstructures // Peralk-Carb 2011 (workshop on peralkaline rocks and carbonatites). Tübingen. 2011. 170-171.

6. **Житова Е.С.**, Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Кристаллическая структура квинтинита 2H-1с из Ковдорского массива, Кольский п-ов, Россия// Crystal Chemistry, X-ray diffraction, Spectroscopy. Санкт-Петербург. 2011. 41-43.

7. Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В., **Житова Е.С.**, Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю. Кристаллохимия природных слоистых двойных гидроксидов Ковдорского щелочного массива - прототипов новых материалов. Группа квинтинита // Научно-Практические проблемы в области химии и химических технологий 2011. Апатиты. 2011. 5-6.

8. **Житова Е.С.**, Кривовичев С.В., Золотарев А.А., Яковенчук В.Н. Кристаллическая структура квинтинита-1M из Ковдорского массива (Кольский п-ов, Россия) // VI национальная кристаллохимическая конференция. Суздаль. 2011. 32.

9. **Житова Е.С.**, Золотарев А.А., Кривовичев С.В. Кристаллохимическое исследование квинтинита из Ковдорского щелочного массива // Санкт-Петербург Тезисы XI конференции Студенческого Научного Общества Геологического Факультета СПбГУ. Санкт-Петербург. 2011. 20-22.

10. **Zhitova E.S.**, Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N. Three generations of quintinite from the Kovdor alkaline massif (Kola peninsula, Russia): an X-ray single-crystal diffraction study // European mineralogical conference. 2012. 28-30.
11. **Zhitova E.S.**, Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. X-ray diffraction study of three structurally different quintinites from the Kovdor alkaline massif (Kola peninsula, Russia) // Fedorov session 2012. 115-116.
12. **Zhitova E.**, Krivovichev S., Zolotarev A., Yakovenchuk V. Polytypes of natural layered mineral – quintinite from the Kovdor massif (Kola peninsula, Russia) // Clays, clay minerals and layered materials – CMLM2013. Saint Petersburg. 2013. 48.
13. Panikorovskiy T.L., **Zhitova E.S.**, Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N. Thermal transformations by different polytypes quintinite (layered double hydroxides) // Clays, clay minerals and layered materials – CMLM2013. Saint Petersburg. 2013. 92.
14. **Zhitova E.S.**, Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Ivanuck G.U. Paragenetic sequence of quintinite $[Mg_4Al_2(OH)_{12}]CO_3(H_2O)_3$ from the Kovdor massif (Kola peninsula, Russia): an X-Ray single crystal diffraction study // Crystallogenesi and mineralogy 2013. 62.
15. **Zhitova E.S.**, Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanuck G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Zolotarev A.A. Quintinite $[Mg_4Al_2(OH)_{12}]CO_3(H_2O)_3$ distribution in nature // International Symposium on the Reactivity of Solids ISRS-18. 2014. 262-263.
16. **Zhitova E.S.**, Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Zolotarev A.A., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.U. Crystal chemistry of quintinite – the natural Mg-Al- CO_3 -Layered Double Hydroxide // 21st General Meeting of the International Mineralogical Association. 2014. 329.

17. Паниковровский Т.Л., **Житова Е.С.**, Кривовичев С.В. Температурный «эффект памяти» в кристаллической структуре квинтинита-1М // XVIII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. 2014. 142-143.
18. **Житова Е.С.**, Кржижановская М.Г., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Высокотемпературное исследование астрофиллита из Хибинского массива (Кольский п-ов, Россия) // XVIII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. 2014. 58-59.
19. **Житова Е.С.**, Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В., Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю. Природные слоистые двойные гидроксиды Ковдорского массива, Кольский п-ов // XII Всероссийская (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. 2015. 258-260.
20. **Zhitova E.S.**, Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Pekov I.V. Crystal chemistry of natural Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides with variable interlayer spacing // Euroclay 2015. 2015. 423.
21. **Zhitova E.S.**, Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N. High-temperature behaviour of astrophyllite and magnesioastrophyllite from Khibiny massif (Kola peninsula, Russia) // The 29th European Crystallographic Meeting. 2015. 293.
22. **Zhitova E.S.**, Krivovichev S.V., Panikorovskiy T.L., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G. U. Low temperature single crystal X-ray diffraction study of quintinite-1M –, a natural layered double hydroxide (LDHs) // Periodico di Mineralogia. ECMS 2015. 2015. 201-202.
23. **Zhitova E.S.**, Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Yakovenchuk V.N., and Ivanyuk G. U. High-temperature crystal chemistry of astrophyllite from Kola peninsula, Russia. Periodico di Mineralogia. ECMS 2015. 2015. 199-200.