

Исследование гидрокальюмита – природного слоистого двойного гидроксида, гидратированного алюмината кальция

Житова Е. С.¹, Купчиненко А. Н.¹, Золотарев А. А.^{1,2}, Шевелева Р. М.^{1,2}, Феррарис К.³,
Сысоева Е. К.¹, Бочаров В. Н.², Кривовичев С. В.^{2,4}, Пеков И. В.⁵

¹ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, zhitova_es@mail.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

³ Национальный музей естествознания, Париж

⁴ Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, г. Апатиты

⁵ Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва

Аннотация. Гидрокальюмит изучен с целью кристаллохимической характеристики, поскольку данный минеральный вид может отвечать разным минералам в зависимости от состава анионной части. В работе исследован образец из коллекции Национального музея естествознания (Париж, Франция), который происходит из вулканического района Шен-де-Пюи (регион Овернь, Франция). Минерал образует пластинчатые прозрачные и бесцветные псевдогексагональные кристаллы. Изученный образец гидрокальюмита кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2/c$, $a = 10.0234(3)$, $b = 11.5131(3)$, $c = 16.2989(5)$ Å, $\beta = 104.205(3)^\circ$, $V = 1823.39(9)$ Å³ и $Z = 4$. Кристаллическая структура была уточнена до $R_1 = 0.0505$ на основе 6296 уникальных отражений. Согласно данным электронно-зондового микроанализа и структурного уточнения, химическая формула исследованного образца $\text{Ca}_{3.96}\text{Al}_{2.04}(\text{OH})_{12.04}\text{Cl}_{0.96}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Основной структурной особенностью стоит считать упорядочение анионных групп Cl^- и $(\text{CO}_3)^{2-}$ в плоскости xy , что приводит к тому, что оба аниона играют видоопределяющую функцию.

Ключевые слова: гидрокальюмит; слоистый двойной гидроксид; рентгеновская дифрактометрия; кристаллическая структура; спектроскопия комбинационного рассеяния (КР); Шен-де-Пюи.

Investigation of hydrocalumite – a natural layered double hydroxide, calcium hydrated aluminat

Zhitova E. S.¹, Sheveleva R. M.^{1,2}, Zolotarev A. A.^{1,2}, Ferraris K.³, Kupchinenko A. N.¹,
Sysoeva E. K.¹, Bocharov V. N.², Krivovichev S. V.^{2,4}, Pekov I. V.⁵

¹ Institute of Volcanology and Seismology RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, zhitova_es@mail.ru

² St. Petersburg State University, St. Petersburg

³ Muséum national d'Histoire naturelle, Paris

⁴ Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre RAS, Apatity

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow

Abstract. Hydrocalumite was studied for the purpose of crystal-chemical characterization, since this mineral species can correspond to different minerals depending on the composition of the anionic part. In this work, a sample from the collection of the Natural History Museum (Paris, France) was investigated; it originates from the Chaîne de Puy volcanic region (Auvergne, France). The mineral forms tabular, transparent, colorless pseudo-hexagonal crystals. The studied hydrocalumite is monoclinic, space group $P2/c$, $a = 10.0234(3)$, $b = 11.5131(3)$, $c = 16.2989(5)$ Å, $\beta = 104.205(3)^\circ$, $V = 1823.39(9)$ Å³, and $Z = 4$. The crystal structure has been refined to $R_1 = 0.0505$ based on 6296 unique reflections. According to electron probe microanalysis and structure refinement data, the chemical formula of the studied sample is $\text{Ca}_{3.96}\text{Al}_{2.04}(\text{OH})_{12.04}\text{Cl}_{0.96}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The main structural feature is the ordering of the anionic groups Cl^- and $(\text{CO}_3)^{2-}$ in the xy plane, resulting in both anions playing a species-defining role.

Keywords: hydrocalumite; layered double hydroxide; X-ray diffraction; crystal structure; Raman spectroscopy; Chaîne de Puy.

Введение

Гидрокалюмит – минерал, впервые обнаруженный в локации Скаут-Хилл (графство Антрим, Северная Ирландия, Великобритания) на контакте подводящего вулканического канала диабазового состава с вмещающими осадочными породами: известняками и доломитами (Tilley, 1934). Данная локация является первым местом находки 6 кальциевых минералов среди которых, помимо гидрокалюмита: бредигит, ларнит, портландит, ранкинит и скоутит. Химическая формула гидрокалюмита первого места находки может быть рассчитана (из представленных первооткрывателем данных) следующим образом $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{OH})_{1.56}(\text{CO}_3)_{0.22} \cdot 4.76\text{H}_2\text{O}$ (Mills et al., 2012). С момента открытия минерала, его химическая формула приводилась разными авторами с различными анионами. Утвержденная в настоящий момент Международной минералогической ассоциацией химическая формула имеет следующий вид $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{Cl}, \text{CO}_3, \text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что на самом деле может отвечать нескольким минеральным видам: Cl-, CO_3 - или OH-доминантным по аналогии с другими минералами.

Кристаллохимическое исследование гидрокалюмита представляет интерес по следующим причинам: до сих пор неясно, какая идеальная формула должна быть присвоена этому минералу; в последние годы появился ряд новых представителей группы гидрокалюмита, которые значительно расширяют этот тип соединений; синтетические аналоги и «родственники» этого минерала имеют значение для материаловедения.

Материалы и методы

Согласно открытым базам данных, гидрокалюмит первого места находки (Скаут-Хилл, Северная Ирландия, Великобритания) не значится среди музейных коллекций. Второе подробное описание гидрокалюмита относится к палеовулканическому району Шен-де-Пюи (регион Овернь, Франция), где минерал встречается на контакте мергелей и лавовых потоков (трахибазальтового состава) вулкана Пюи-де-Гравенуар (Grünhagen et al., 1963). В настоящей работе исследован образец из данной локации, хранящийся в Национальном музее естествознания Парижа. Минерал образует бесцветные прозрачные пластинчатые псевдогексагональные кристаллы (рис. 1).

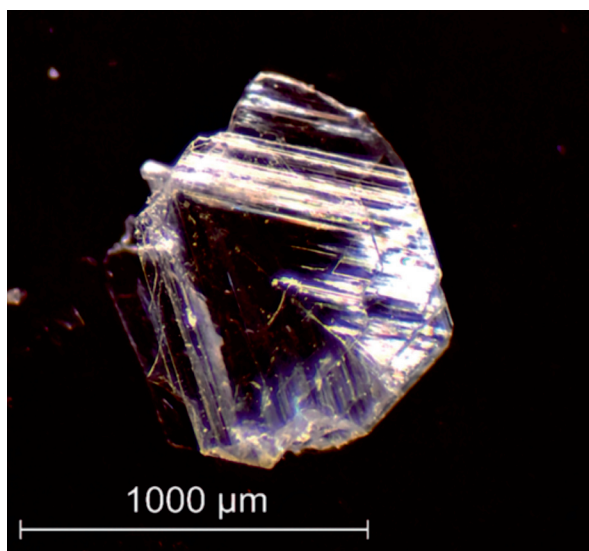


Рис. 1. Кристалл гидрокалюмита из исследованного образца

Fig. 1. Hydrocalumite crystal from the studied sample

Образцы гидрокалюмита были изучены с помощью монокристалльной и порошковой рентгеновской дифрактометрии, электронно-зондового микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Электронно-зондовый микроанализ проводился в Ресурсном центре «Геомодель» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max 20 mm². Полученные данные обрабатывались с использованием программного пакета AZtec. Рентгенограммы были получены в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования», Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Данные монокристалльной рентгеновской дифрактометрии были получены на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенный источником рентгеновского излучения PhotonJet-S с микрофокусировкой и высокоскоростным детектором HyPix-6000HE. Данные были обработаны в программном комплексе CrysAlisPro. Данные порошковой рентгеновской дифрактометрии были получены с кристалла гидрокалюмита с помощью Гандольфиподобной методики и дифрактометра R-Axis Rapid II Rigaku (геометрия Дебая-Шеррера и $d = 127.4$ мм), с изогну-

тым двухмерным детектором «imaging plate». Результаты съемки были обработаны с использованием пакета программ Osc2Tab/SQRay (Бритвин и др., 2017). Спектр комбинационного рассеяния был получен в РЦ «Геомодель» с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800, оснащенный твердотельным лазером ($\lambda = 532$ нм). Спектр был обработан с использованием программного обеспечения LabSpec (Horiba).

Результаты

По данным электронно-зондового микроанализа, зерна, изученные в нашей работе, содержат следующие элементы: Ca, Al, Cl и O. Эмпирическая формула была рассчитана на основе базиса $\text{Ca} + \text{Al} = 6$ атомов на формулу (*a.ф.*). Содержания групп H_2O , OH и CO_3 были рассчитаны на основе данных о кристаллической структуре и также подтверждаются методом КР-спектроскопии. Полученная эмпирическая формула $\text{Ca}_{3.96}\text{Al}_{2.04}(\text{OH})_{12.04}\text{Cl}_{0.96}(\text{CO}_3)_{0.50} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ может быть идеализирована как $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сравнение по химическому составу наших данных с данными, представленными в работе предшественников (Grünhagen et al., 1963) по образцу из Шен-де-Пюи, показывает хорошее соответствие, за исключением содержания CO_2 .

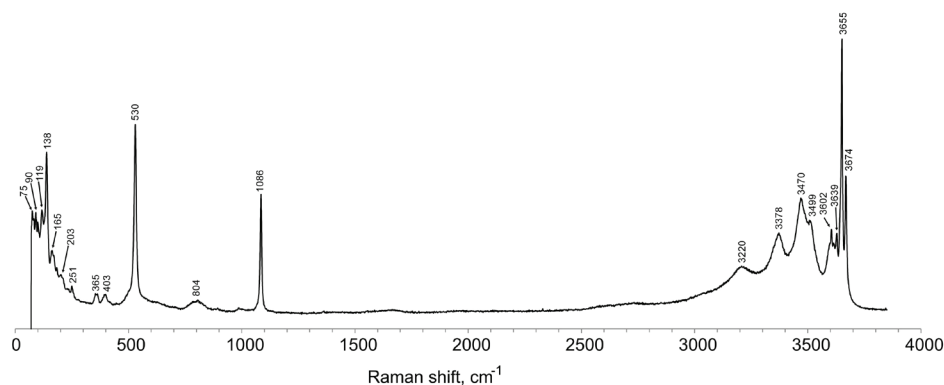


Рис. 2. КР-спектр гидрокальюмита

Fig. 2. Raman spectrum of hydrocalumite

Спектр комбинационного рассеяния гидрокальюмита показан на рис. 2. Спектр содержит полосы, отвечающие валентным колебаниям O–H (от 3220 до 3674 cm^{-1}), относящимся к гидроксильным группам и молекулам H_2O , и полосы симметричных C–O колебаний карбонатных групп (в районе 804 и 1086 cm^{-1}), что согласуется с данными химического состава.

С помощью монокристаллической рентгеновской дифрактометрии кристаллическая структура гидрокальюмита уточнена до $R_1 = 0.0505$ на основе 6296 отражений, пространственная группа $P2/c$, $a = 10.0234(3)$, $b = 11.5131(3)$, $c = 16.2989(5)$ Å, $\beta = 104.205(3)^\circ$, $V = 1823.39(9)$ Å³, $Z = 4$. Кристаллическая структура гидрокальюмита состоит из чередующихся слоев $\{\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2+}$ и анионоводных слоев $\{\text{Cl}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})\}^{2-}$. Металл-гидроксильные слои уложены с периодичностью в 2 слоя (рис. 3). Каждая позиция Ca координируется шестью OH-группами и одной молекулой H_2O , расположенной между слоями. Анионами являются: (1) Cl^- (две позиции) и (2) $(\text{CO}_3)^{2-}$ (одна симметрично независимая группа). Межслоевые анионы и молекулы H_2O упорядочены с соотношением $\text{Cl}:\text{CO}_3:\text{H}_2\text{O}$, равным 1:0.5:1.

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии параметры элементарной ячейки гидрокальюмита составляют: $a = 10.0433(12)$, $b = 11.5337(11)$, $c = 16.261(2)$ Å, $\beta = 104.222(11)^\circ$ и $V = 1825.9(4)$ Å³ (пространственная группа $P2/c$), что хорошо согласуется с данными, полученными с помощью монокристаллической рентгеновской дифрактометрии.

Обсуждение

Образец гидрокальюмита из Шен-де-Пюи, изученный в данной работе, имеет идеальную химическую формулу $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, учитывая, что 4 группы H_2O связаны с Ca^{2+} , фор-

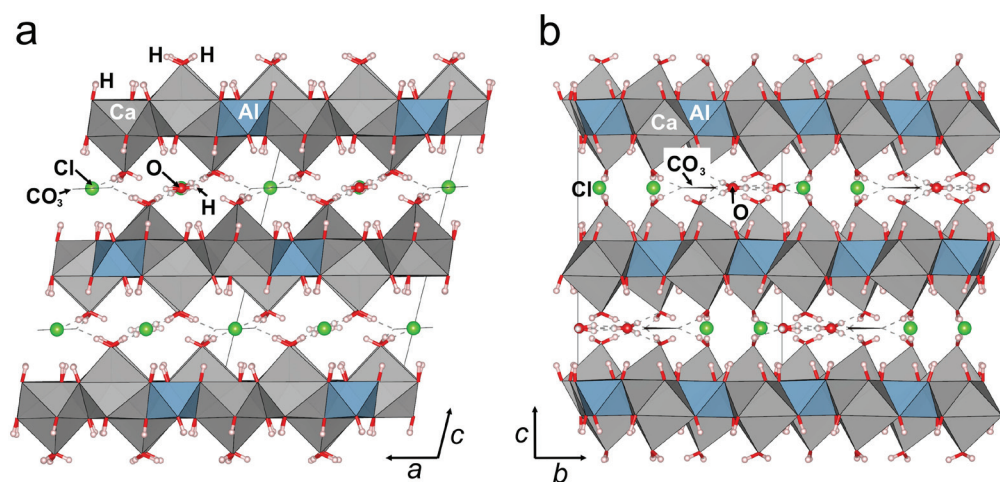


Рис. 3. Кристаллическая структура гидрокалюмита в проекции: (a) xz и (b) yz . Примечание: Рисунок получен с помощью программы Vesta (Momma, Izumi, 2011)

Fig. 3. Crystal structure of hydrocalumite in the: (a) xz and (b) yz projections. Note: The figure is visualized using Vesta program (Momma and Izumi, 2011)

мула гидрокалюмита может быть представлена как $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Гидрокалюмит, изученный в нашей работе, кристаллизуется в политипе $2M$. Компоненты анионоводного слоя упорядочены, что означает, что оба аниона: Cl^- и CO_3^{2-} имеют видоопределяющую функцию, что не типично для других слоистых двойных гидроксидов. Эта кристаллохимическая особенность позволяет предполагать наличие не 3, а 6 крайних членов в данной системе, каждый из которых должен отвечать отдельному минеральному виду. Одна из главных проблем, связанных с гидрокалюмитом и его химическим составом, заключается в том, что в первом описании (Tilley, 1934) было указано лишь незначительное содержание карбонат-аниона, поэтому основной анион для гидрокалюмита первого места находки достоверно неизвестен. Основными нерешенными вопросами являются химическая природа гидрокалюмита и существование остальных пяти или более составов в виде отдельных минеральных видов. Для разрешения этих вопросов необходимы более систематические исследования гидрокалюмитов из различных мест находок.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта № 22-77-10036П Российского научного фонда с использованием оборудования Ресурсных Центров Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» в рамках тем СПбГУ № 125021702335-5 и 124032000029-9, соответственно.

Литература

1. Бритвин С. Н., Доливо-Добровольский Д. В., Кржижановская М. Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS RAPID II // Записки РМО. 2017. Т. 146, № 3. С. 104–107.
2. Grünhagen H. and Mergoil-Daniel J. Découverte d'hydrocalumite et afwillite associées à l'ettringite dans les porcélanites de Boisséjour près Ceyrat (Puy-de-Dôme) // Bulletin de Minéralogie. 1963. V. 86, No. 2. P. 149–157.
3. Mills S. J., Christy A. G., Génin J.-M. R., Kameda T. and Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // Mineralogical Magazine. 2012. V. 76. P. 1289–1336. https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.5.10.
4. Momma K. and Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
5. Tilley C. E. Hydrocalumite ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim // Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society. 1934. V. 23 No. 146. P. 607–615. https://doi.org/10.1180/minmag.1934.023.146.04.