СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ: СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, ПРОБЛЕМЫ, НОВЫЕ ДАННЫЕ

Екименкова И.А.

Слоистые двойные гидроксиды (layered double hydroxides - LDHs) – общее название для целого ряда гидроксидов с дополнительными анионами, как природных минералов, так и синтетических соединений со слоистыми структурами одинаковой топологии. В нашей стране они больше известны под названием минералов супергруппы гидроталькита. Они представляют собой важную группу материалов с большими возможностями применения, от катализа и абсорбции при транспортировке лекарств в организме, ДНК интеркаляции (которая используется в химиотерапии) и секвестрации диоксида углерода.

Структуры LDHs основаны на двойных бруситоподобных слоях $[M^{2+}_n M^{3+}_m (OH)_{2(m+n)}]^{m+}$, где $M^{2+} = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$ и т.д.; $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}$ и т.д. Положительный заряд слоя компенсируется межслоевыми группировками, которые могут состоять из анионов ($CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}$, и т.д.) или как из анионов, так и катионов (Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} , и т.д.). Структурные особенности LDHs, такие как катионное упорядочение, распределение заряда и политипия, имеют непосредственное влияние на их свойства и интенсивно исследуются последнее время, как экспериментально, так и теоретически.

В 2012 году ИМА была принята номенклатура супергруппы гидроталькита (Mills et al., 2012), в соответствии с которой среди природных соединений этой супергруппы принято выделять 8 групп. В глаукокерините, $[Zn_{1-x} Al_x (OH)_2] (SO_4)_{x/2} \cdot nH_2O$, где $x = 0.32-0.50$ и $n > 3x/2$, в расширенное межслоевое пространство входит до 3 молекул воды на один сульфат-ион, они образуют водородные связи с апикальным кислородом в $[SO_4]^{2-}$ тетраэдре. Для натроглаукокеринита предложена формула $[Zn_5 Al_3 (OH)_{16}] Na_{1.5} (SO_4)_{2.25} \cdot 9H_2O$, похожая на формулу глаукокеринита, но с дополнительными прослойками Na^+ и $[SO_4]^{2-}$. Наличие Na позволяет считать, что содержание натрия, натроглаукокеринит, несмотря на название, не является натриевым аналогом глаукокеринита *sensu stricto*, а относится к группе вермландита, являясь цинковым аналогом шигаита. В работе по номенклатуре LDHs натроглаукокеринита отнесен к разряду «сомнительных» минеральных видов, для которых требуются дополнительные исследования структуры и химического состава.

Автором исследованы образцы из Лавриона, Греция, в состав которых предположительно входил глаукокеринит и натроглаукокеринит. Образцы представляют

собой фарфоровидные прожилки и гнезда голубого цвета, в ряде случаев сферолитовые корочки. В них цинковые и медистые представители LDHs находятся в сростании с карбонатами Cu и Zn, халцедоном, окислами марганца. Исследование химического состава показало присутствие Na до 8 %. Статистическая обработка данных показала прямую зависимость содержаний Na и Zn. В данных образцах были также исследованы и карбонаты цинка, в них также был обнаружен Na. Эти два обстоятельства заставили автора предположить некорректное определение содержания Na, связанное с наложением линий L-серии Zn и K-серии Na, и провести повторные исследования химического состава. Повторное исследование поставило под сомнение эти данные, по крайней мере, стало очевидно, что содержание Na, если он вообще есть, не может быть выше 1.5%. Далее три образца так называемого «натроглаукокеринита» были исследованы с помощью ICP-MS, что окончательно подтвердило отсутствие Na в данных образцах. Таким образом, вполне вероятным представляется, что описание натроглаукокеринита в качестве самостоятельной фазы может являться результатом аналитической ошибки.

Анализ соотношений двух- и трехвалентных катионов $M^{2+}:M^{3+}$ в исследованных фазах показывает достаточно широкие вариации – от 2:1, как в вудвардите, до 5:3, как в глаукокерините. Также отмечены участки с соотношением 5:2 и даже 5:1.5. Огромный диапазон колебаний и у соотношения Cu/Zn в изученных фазах. Так, есть фазы почти полностью цинковые (соотношение Cu/Zn соответствует 8), а есть и такие, в которых цинк и медь присутствуют в равных количествах (соотношение Cu/Zn равно 1). Эти факты указывают на возможное существование ряда твердых растворов гидровудвардит – глаукокеринит, а также их возможными медными аналогами. Существование подобных твердых растворов объясняет трудности рентгенографии данных образцов.

Автор выражает благодарность проф. И.В.Пекову за предоставленный для исследования материал и консультации в ходе работы.

Литература:

1. S. J. Mills, A. G. Christy, J.-M. R. Genin, T. Kameda and F. Colombo. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // Mineralogical Magazine, 2012, 76, pp. 1289–1336.
2. Raade, G., Elliott, C.J. and Din, V.K. New data on glaucocerinite // Mineralogical Magazine, 1985, 49, pp. 583-590.
3. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Zhitova E.S. Natural Double Layered Hydroxides: Structure, Chemistry, and Information Storage Capacity // Minerals as Advanced Materials II. Berlin, Springer Verlag, 2012, pp/ 87-102