

## МИНЕРАЛЫ СИСТЕМЫ СТИХТИТ—ПИРОАУРИТ—АЙОВАИТ—ВУДАЛЛИТ ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ ТЕРЕКТИНСКОГО ХРЕБТА (Горный Алтай, Россия)

Е.С. Житова<sup>1</sup>, И.В. Пеков<sup>2</sup>, Н.В. Чуканов<sup>2,3</sup>, В.О. Япаскерт<sup>2</sup>, В.Н. Бочаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, Россия

В проявлении Кызыл-Уюк (Теректинский хребет, Горный Алтай, Россия) минералы системы стихтит—пироаурит—айоваит—вудаллит образуют сложную систему твердых растворов. Разнообразие этих минералов определяется двумя факторами: а) разделение по межслоевому аниону на карбонатные (стихтит и пироаурит) и хлористые (айоваит и вудаллит) разновидности; б) изоморфизм  $M^{3+}$ -катионов, в первую очередь между Cr- (стихтит и вудаллит) и Fe<sup>3+</sup>-доминантными разновидностями (пироаурит и айоваит) при количественном преобладании стихтита и айоваита. В большинстве изученных образцов наблюдаются высокожелезистые разновидности стихтита и вудаллита, переходные к высокохромистым разновидностям пироаурита и айоваита. По данным колебательной (ИК и КР) спектроскопии показано, что в межслоевом пространстве хлористых представителей происходит замещение хлора гидроксильными, а не карбонатными группами. Предположено, что наличие/отсутствие полосы 1400—1350 см<sup>-1</sup> в КР-спектрах стихтита может быть вызвано локальными ситуациями, приводящими к искажениям треугольника CO<sub>3</sub>. Стихтит и айоваит обнаружены в наиболее распространенных для минералов надгруппы гидроталькита политипных модификациях 3R и 2H. Для обоих минералов политип 3R сильно превалирует над 2H, самое низкое зафиксированное в теректинских образцах отношение 3R/2H = 2:1. По соотношению политипов 3R/2H алтайские образцы стихтита близки к тасманийским (Австралия) и сильно отличаются по этому критерию от образцов из Трансвааля (ЮАР).

*Стихтит, айоваит, вудаллит, пироаурит, гидроталькит, слоистые двойные гидроксиды, Теректинский хребет.*

## MINERALS OF THE SYSTEM STICHTITE–PYROAURITE–IOWAITE–WOODALLITE FROM SERPENTINITES OF THE TEREKTA RIDGE (Gorny Altai, Russia)

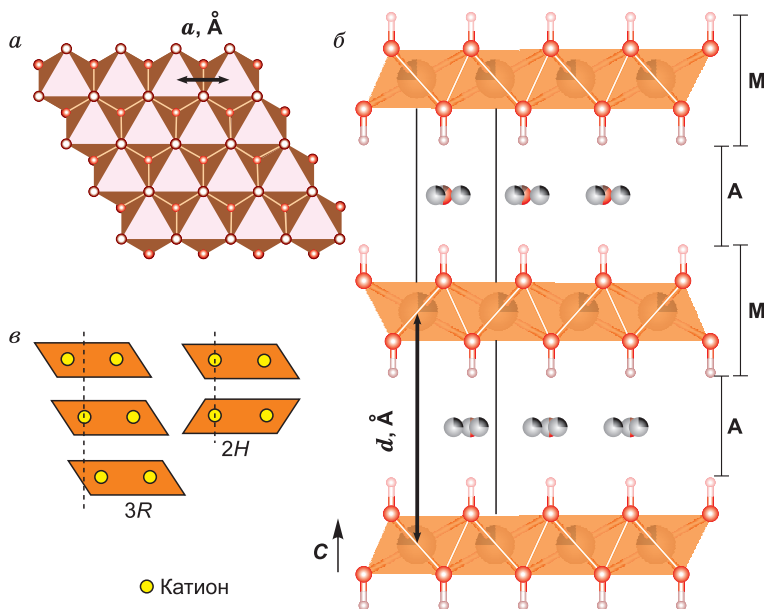
E.S. Zhitova, I.V. Pekov, N.V. Chukanov, V.O. Yapaskurt, and V.N. Bocharov

Hydroxalcalite supergroup minerals stichtite, pyroaurite, iowaite, and woodallite form a complex solid-solution system at the Kyzyl-Uyuk locality (Terekta Ridge, Gorny Altai, Russia). The diversity of these minerals is due to: (1) subdivision by anionic interlayer composition into carbonate (stichtite and pyroaurite) and chloride (iowaite and woodallite) species and (2) isomorphism of  $M^{3+}$  cations, mainly between Cr- (stichtite and woodallite) and Fe<sup>3+</sup>-dominant species (pyroaurite and iowaite), with a quantitative predominance of stichtite and iowaite. Most of the studied samples correspond to stichtite and woodallite with high Fe<sup>3+</sup> contents or pyroaurite and iowaite with high Cr<sup>3+</sup> contents. According to vibrational (IR and Raman) spectroscopy data, the interlayer Cl<sup>-</sup> is partially substituted by OH<sup>-</sup> rather than CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups. We suppose that the presence/absence of a band in the region 1400–1350 cm<sup>-1</sup> in the Raman spectra of stichtite can be explained by the local distortion of triangular CO<sub>3</sub> groups. Stichtite and iowaite occur here in polytypic modifications 3R and 2H that are the most widespread for the hydroxalcalite supergroup minerals. For both minerals, the polytype 3R strongly dominates over 2H; the lowest 3R/2H ratio determined for the Terekta iowaite and stichtite is 2:1. The Altai stichtite is close in 3R/2H to the stichtite from Tasmania (Australia) and differs significantly from that in Transvaal samples (South Africa).

*Stichtite, iowaite, woodallite, pyroaurite, hydroxalcalite, layered double hydroxide, Terekta Ridge*

## ВВЕДЕНИЕ

Стихтит Mg<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, пироаурит Mg<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, айоваит Mg<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и вудаллит Mg<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> являются членами группы гидроталькита, входящей в одноименную надгруппу [Mills et al., 2012]. Представители этой группы характеризуются соотношением двух- и трехвалентных катионов  $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$ . В целом же минералы надгруппы гидроталькита принадлежат к обширному химико-структурному семейству слоистых двойных гидроксидов (СДГ), объе-



**Рис. 1. Кристаллическая структура минералов группы гидроталькита:**

*a* — металл-гидроксильный слой (проекция *ab*);  
*б* — чередование металл-гидроксильных слоев (М) и водно-анионных слоев (А), находящихся в пространстве между слоями М, на примере политипа 2H; *в* — расположение металл-гидроксильных слоев для политипов 3R (со сдвигом) и 2H (с разворотом).

дияющему большое количество природных и синтетических соединений [Rives, 2001; Evans, Slade, 2006; Mills et al., 2012].

Кристаллические структуры СДГ состоят из чередующихся металл-гидроксильных слоев (они образованы октаэдрами, в которых катионы металлов *M* окружены группами OH) и водно-анионной составляющей, запол-

няющей межслоевое пространство (рис. 1). У изученных в настоящей работе минералов металл-гидроксильные слои имеют состав  $[(M^{2+}, M^{3+})(OH)_2]^+$ ; такую обобщенную запись мы даем ввиду отсутствия свидетельств упорядоченного расположения катионов  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  при  $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$  [Hansen, Koch, 1996; Drits, Bookin, 2001; Sideris et al., 2008]. Положительный заряд таких слоев определяется количеством трехвалентных катионов и компенсируется анионами, расположенными в межслоевом пространстве, где также находятся молекулы воды. В нашем случае состав межслоевых компонентов, согласно идеальной формуле (расчет формул здесь и ниже осуществлен на сумму *M*-катионов, равную 8):  $[Cl_2(H_2O)_4]^{2-}$  и  $[(CO_3)(H_2O)_4]^{2-}$  для соответственно хлористых и карбонатных представителей. Наиболее широко распространены в природе минералы надгруппы гидроталькита, относящиеся к двум политипам — 3R (трехслойная ромбоэдрическая ячейка) и 2H (двухслойная гексагональная ячейка), которые отличаются друг от друга взаимным расположением металл-гидроксильных слоев (см. рис. 1) и хорошо различимы по рентгенограммам.

Наличие в кристаллической структуре СДГ положительно заряженного слоистого квазикаркаса определяет возможность их использования в качестве анионообменных материалов, что и обусловило их широкое применение в современных технологиях [Li, Duan, 2005]. Например, синтетический аналог айоваита недавно был предложен в качестве материала для очистки вод, загрязненных мышьяком [Guo et al., 2016]. Высокая степень предпочтения карбоната в качестве межслоевого аниона совместно со способностью СДГ «использовать» при кристаллизации в атмосферных условиях  $CO_2$ , захваченный непосредственно из воздуха, делают возможным применение этих соединений (в том числе аналогов стихтита и пироаурита) для фиксации атмосферного углекислого газа в минеральной форме [Ram Reddy et al., 2006; Mills et al., 2011; Huang et al., 2014; Wang et al., 2016].

Минералы надгруппы гидроталькита в большинстве своем редки и встречаются в малых количествах. К относительно распространенным ее членам можно отнести стихтит, которого в ряде геологических объектов много. Так, он составляет 5—20 % (по визуальной оценке) от объема серпентинитов хризотил-лизардитового состава в Северной зоне Казнахтинского тела офиолитов в Теректинском хребте на Российском Горном Алтае [Татаринев и др., 1985]; минералы надгруппы гидроталькита — стихтит, айоваит, вудаллит, гидроталькит, пироаурит и маунткейтит — в сумме составляют около 20 мас. % в серпентинизированном дуните горы Кейт (Западная Австралия) [Grguric, 2003; Grguric et al., 2006; Mills et al., 2011].

Стихтит считается минералом, образующимся исключительно в серпентинитах офиолитовых и зеленокаменных поясов, характеризующихся высоким содержанием Cr. Здесь он зачастую формирует изоморфный ряд с пироауритом [Ashwal, Cairncross, 1997]. Недавние изотопные исследования стихтита из проявлений Западной Тасмании (Австралия) и Теуицинго (Мексика) показали, что образование минерала происходило во время серпентинизации ультрабазитов островодужных комплексов под воздействием флюида, обогащенного метаном или водородом [Melchiorre et al., 2017]. При этом степень замещения хромита стихтитом определяется длительностью так называемого «стихтитового окна» — периода, когда такой химизм процесса серпентинизации сочетается с определенными физическими условиями: температура до 300 °C и давление не выше 0.8—1.2 ГПа [Melchiorre et al., 2017]. На матери-

але из Тасмании и Теуицинго было, в частности, установлено, что повышение содержания железа в стихтите свидетельствует о понижении температуры серпентинизации, а также, что политип *2H* является более высокотемпературной или высокобарической модификацией, чем *3R* [Melchiorre et al., 2017]. Отметим, что последнее согласуется с нашими данными по условиям образования разных политипов квинтинита —  $Mg-Al-CO_3$  — члена надгруппы гидроталькита с  $Mg:Al = 2:1$  [Zhitova et al., 2018].

Стихтитовая минерализация в серпентинитах Теректинского хребта была впервые описана в работе А.В. Татарина с соавторами [1985]. Кристаллографическое исследование стихтита из этого объекта [Bookin et al., 1993] показало, что он представлен двумя обычными для СДГ политипами — *3R* и *2H*, и одним «нестандартным» — *1H*, который характеризуется уменьшенным расстоянием между слоями. Об этом подробнее будет сказано ниже.

Проявление стихтита, из которого происходят образцы, изученные в двух цитированных выше работах, располагается в долине ручья Кара-Уюк. Недавно в долине соседнего ручья Кызыл-Уюк было обнаружено находящееся в сходных геологических условиях более крупное проявление, где в существенных количествах присутствуют обогащенные хромом представители группы гидроталькита, достаточно разнообразные по составу. Цель настоящей работы — их кристаллохимическая характеристика, включающая исследование катионного и анионного изоморфизма, определение общих структурных особенностей и характера Н- и С-содержащих групп.

### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

Проявления хромистых минералов группы гидроталькита в Казнахтинской зоне офиолитов Теректинского хребта (северная ветвь Теректинского офиолитового пояса, Горный Алтай) приурочены к чешуйчато-надвиговой зоне крутопадающего глубинного Чарышско-Теректинского разлома. Северная зона Казнахтинского офиолитового тела сложена серпентинитами хризотил-лизардитового состава. Возраст серпентинитов определен как каменноугольный, а для некоторых тел он предположительно кембрийский. Согласно представлениям о тектонике района Теректинского хребта, в раннекембрийское и каменноугольное время здесь происходили сложные субдукционные и коллизионные процессы [Татарин и др., 1985; Buslov et al., 2001; Ota et al., 2007; Буслов, 2011; Буслов и др., 2013].

Изученный в настоящей работе материал собран в долинах ручьев Кара-Уюк и Кызыл-Уюк В.С. Ледневым в 2010 и 2011 гг. В образцах из проявления Кара-Уюк нами, как и предыдущими исследователями [Татарин и др., 1985], обнаружен только стихтит. Образцы из проявления Кызыл-Уюк оказались весьма разнообразными по составу: в них установлены стихтит, пироаурит, айоваит и вудаллит, демонстрирующие заметное разнообразие химического состава. Основное внимание в настоящей работе уделено именно материалу из этого нового проявления.

Хромистые минералы группы гидроталькита, приуроченные в обоих проявлениях к линейным зонам в серпентинитах, протягивающимся иногда на десятки метров, представлены массивными тонкочешуйчатými агрегатами сиреневого цвета разных оттенков — от светло-розово-сиреневого до яркого густо-фиолетово-сиреневого. Они слагают линзы и гнезда до 30 см в поперечнике, а также прожилки в хризотил-лизардитовых серпентинитах (данные В.С. Леднева). Как правило, хлористые минералы — айоваит и вудаллит — окрашены более насыщенно по сравнению с карбонатными. Это особенно хоро-

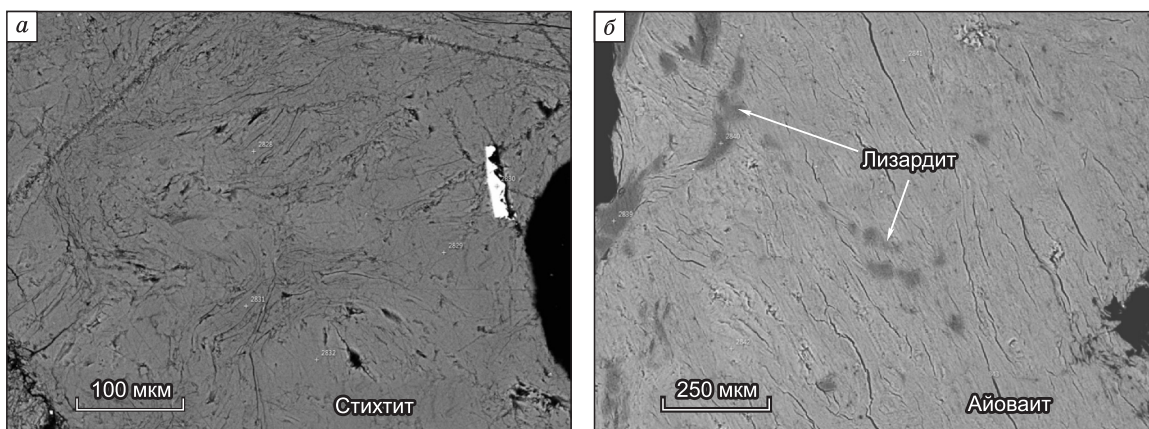


Рис. 2. Агрегаты стихтита (а) и айоваита (б) в полированных срезах, изображения в обратнорассеянных электронах.

шо видно в образцах, где срastaются агрегаты стихтита и айоваита: цветовая граница между ними всегда резкая, и первый имеет более бледную окраску. Агрегаты изученных минералов содержат вросстки лизардита (рис. 2).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

**Электронно-зондовый микроанализ.** Исследование химического состава минералов выполнено:

– в Ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol 5900LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 ( $U = 20$  кВ,  $I = 2.0$  нА, диаметр зонда 5—10 мкм). Эталонны: MgO (Mg),  $Al_2O_3$  (Al), Cr (Cr),  $FeS_2$  (Fe), NaCl (Cl).

– в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350 (окно ATW-2,  $U = 20$  кВ,  $I = 1.0$  нА, диаметр зонда 5 мкм). Эталонны: диопсид (Mg),  $Al_2O_3$  (Al), Cr (Cr), FeAsS (Fe), ZnS (S), NaCl (Cl).

В обоих случаях исследование проводилось на полированных образцах, напыленных углеродом.

**Колебательная спектроскопия.** ИК-спектры порошков минералов, запрессованных в таблетки с KBr, сняты на Фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360—3800  $cm^{-1}$  при разрешающей способности 4  $cm^{-1}$  и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, изготовленная из чистого KBr. Рамановские (КР) спектры получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 с использованием ионного аргонового лазера ( $\lambda = 514.5$  нм), максимальная мощность составила 50 мВт, мощность на образце — 8 мВт. Прибор оснащен микроскопом с 50-кратным увеличением. Спектры регистрировались в диапазоне 70—4000  $cm^{-1}$  с разрешением 3  $cm^{-1}$ . Запись КР-спектра производилась с зерна, расположенного на предметном стекле (без предварительной ориентировки).

**Рентгенодифракционные методы.** Порошковые рентгенограммы получены с помощью монокристалльного дифрактометра Rigaku Raxis Rapid II (геометрия Дебая—Шеррера, радиус 127.4 мм, излучение  $CoK_{\alpha}$ ), оснащенного изогнутым двухмерным детектором «imaging plate» и высокоэнергетическим источником рентгеновского излучения с вращающимся анодом. Образец закрепляли на держателе с помощью паратонового масла, центрировали, после чего происходило накопление данных для вращающегося по оси  $\phi$  образца в течение 600 с. Полученные файлы были конвертированы в стандартные форматы, используемые для обработки порошковых рентгенограмм при помощи компьютерной программы osc2xrd [Бритвин и др., 2017]. Рентгенограммы получены с трех различных фрагментов каждого из образцов с целью усреднения данных.

В дополнение к этому для каждого образца была записана порошкограмма с большего количества вещества с использованием настольного порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser (геометрия съемки Брэгга—Брентано, радиус 140 мм, излучение  $CoK_{\alpha}$ ). Образец растирали и закрепляли на кремниевой подложке с помощью вазелина для уменьшения эффекта текстурирования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

**Электронно-зондовый микроанализ.** Типичные анализы, представительно отражающие вариации химического состава минералов группы гидроталькита из проявлений Теректинского хребта, даны в табл. 1. Эмпирические формулы рассчитывались на сумму катионов металлов Mg + Al + Fe + Cr, равную 8 атомам на формулу (ниже — а.ф.). Валентность железа не определялась. Для анализов с  $Mg \geq 6.00$  а.ф. все железо принималось за трехвалентное, в соответствии с результатами мокрых химических анализов теректинского стихтита, приведенных А.В. Татариновым с соавторами [1985], а также с общими кристаллохимическими особенностями членов группы гидроталькита [Mills et al., 2012, 2016]. В анализах, где  $Mg < 6.00$  а.ф., при расчете формул предполагалось, что этот недостаток магния компенсируется железом ( $Mg + Fe^{2+} = 6.00$  а.ф. для анализов, где суммарный заряд  $M^{2+}$ -катионов не ниже +18.00 или же  $Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} = 6.00$  а.ф., если он оказывается ниже: последнее диктуется кристаллохимической необходимостью присутствия в металл-гидроксильном слое 16 OH-групп на формулу), и соответствующая часть железа принималась двухвалентной. Расчет анионной части формул несколько затрудняется присутствием сразу трех компонентов, не определяемых электронно-зондовым методом: двух заряженных ( $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ) и одного нейтрального ( $H_2O^0$ ). Количество OH-групп металл-гидроксильного слоя и молекул  $H_2O$  межслоевого пространства во всех случаях приняты равными соответственно 16 и 4 на формулу, согласно стехиометрии этих минералов. В карбонатсодержащих минералах — стихтите и пироаурите — балансировка зарядов производилась варьированием числа групп  $CO_3$ . В существенно хлористых минералах — айоваите и вудаллите — возможно отсутствие или же пренебрежимо малое содержание групп  $CO_3$  (исходя из данных ИК-спектроскопии — см. ниже), и балансировка зарядов здесь производилась варьированием числа OH-групп: предполагается, что  $OH^-$  замещает  $Cl^-$  в межслоевом пространстве.

Таблица 1. Химический состав минералов системы стихтит (1—4)—пироаурит (5)—айоваит (6—10)—вудаллит (11) из проявлений Теректинского хребта

Компонент	Номер образца										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	3419	3418	3417a	3416	3413	3413-1	3412	3412b	10897	3412b	3412a
MgO, мас. %	38.65	35.94	37.99	36.77	38.21	34.48	37.48	36.95	38.06	36.29	35.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.92	1.42	2.14	2.26	1.31	1.58	2.14	1.97	2.01	1.30	1.26
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.69	21.25	11.43	9.94	9.30	8.70	8.99	9.68	9.16	10.07	10.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	1.95	2.93	8.94	10.26	11.76	16.12	10.97	11.06	10.45	10.68	11.77
SO <sub>3</sub>	нпо	нпо	0.05	нпо	0.16	нпо	нпо	0.34	нпо	0.32	0.25
Cl	»	»	0.03	»	0.11	5.85	8.62	7.70	9.97	9.44	10.55
CO <sub>2</sub> выч.	7.04	6.80	6.67	6.69	6.68	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O выч.	34.58	33.37	33.65	32.84	33.62	33.69	33.65	33.65	33.63	32.35	31.89
-O=Cl <sub>2</sub>	—	—	-0.01	—	-0.02	-1.32	-1.94	-1.74	-2.25	-2.13	-2.38
Сумма	101.83	101.71	100.89	98.76	101.13	99.10	99.91	99.61	101.03	98.32	99.31
Mg <sup>2+</sup> , форм. коэф.	5.99	5.77	6.05	6.00	6.09	5.69	6.06	6.01	6.11	6.04	5.90
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.23	—	—	—	0.31	—	—	—	—	0.04
Al <sup>3+</sup>	0.73	0.18	0.27	0.29	0.17	0.21	0.27	0.25	0.26	0.17	0.17
Cr <sup>3+</sup>	1.13	1.81	0.96	0.86	0.79	0.76	0.77	0.83	0.78	0.89	0.94
Fe <sup>3+</sup>	0.15	0.01	0.72	0.85	0.95	1.03	0.90	0.91	0.85	0.90	0.95
Cl <sup>-</sup>	—	—	0.01	—	0.02	1.10	1.58	1.42	1.82	1.79	2.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	—	0.00	—	0.01	—	—	0.03	—	0.03	0.02
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.00	1.00	0.98	1.00	0.975	—	—	—	—	—	—
ОН <sup>-**</sup>	16	16	16	16	16	16.90	16.36	16.51	16.18	16.11	16.00
H <sub>2</sub> O <sup>0</sup>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Примечание. 1 – долина р. Кара-Уюк, 2—11 – долина р. Кызыл-Уюк. Значения для CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O – вычисленные; нпо — ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

\* Все железо в этой части таблицы для упрощения принято за трехвалентное.

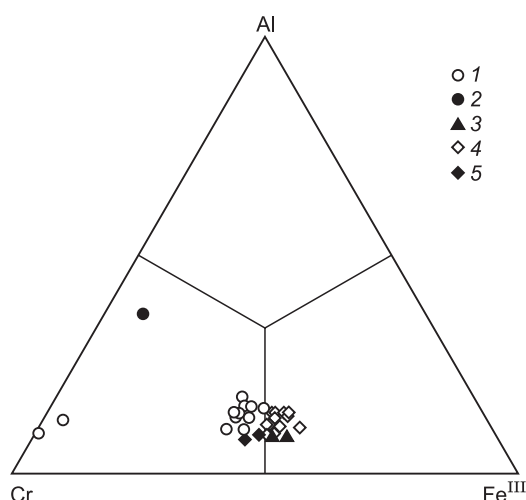
\*\* Количество ОН-групп, относящихся к металл-гидроксильному слою, составляет 16.00; в ан. 6—10 к ним добавляются ОН-группы, расположенные в межслоевом пространстве и компенсирующие недостаток хлора (см. текст).

Двухвалентные катионы в минералах из обоих проявлений представлены практически только магнием; лишь изредка его количество не достигает 6 а.ф., да и в этих случаях дефицит невелик: не более 0.31 а.ф. (см. табл. 1, ан. 6), что составляет всего 5 отн. % от суммы M<sup>2+</sup>. Соотношения трехвалентных катионов, наоборот, колеблются достаточно широко, особенно величина Fe:Cr. Эти вариации показаны на рис. 3. По содержанию хлора все анализы четко разбиваются на две группы: одни образцы не содержат или почти не содержат Cl (< 0.2 мас. %, т. е. не более 0.01 а.ф.), в других же его концентрация значительна — от 5.8 до 10.6 мас. %, что отвечает диапазону от 1.1 до 2.0 а.ф. (см. табл. 1; рис. 4).

**Колебательная спектроскопия.** Инфракрасные и рамановские спектры минералов группы гидроталькита из серпентинитов Теректинского хребта представлены на рис. 5—7. Для сравнения на рис. 6 приведены ИК-спектры образцов айоваита с высокими содержаниями Fe<sup>3+</sup> из Коршуновского железорудного месторождения в Иркутской области (прожилки светло-зеленого цвета, секущие доломитовый мрамор) и из Талнахского медно-никелевого месторождения в Красноярском крае (бледно-желтые таблитчатые кристаллы, вросшие в гипс).

Полосы, наблюдающиеся в ИК-спектре в диапазоне 3300—3700 см<sup>-1</sup>, обусловлены О–Н-валентными колебаниями. Несмотря на то, что в минералах группы гидроталькита гидроксильные группы принадлежат бруситоподобному слою, их состояние кардинально отличается от такового в брусите. ИК-спектр последнего содержит в области О–Н-валентных колебаний единственную узкую полосу около 3700 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об очень низкой прочности водородной связи (фактически о ее отсутствии). Наиболее прочные водородные связи образуют ОН-группы в высокоглиноземистом стихтите (обр. 3419), а также часть ОН-групп в минералах ряда вудаллит—айоваит. Аналогичные полосы О–Н-валентных колебаний присутствуют в КР-спектрах стихтита и айоваита (см. рис. 7).

Широкое плечо при 3000—3080 см<sup>-1</sup>, наблюдающееся в ИК-спектрах некоторых образцов (см. рис. 5), относится к слабокислотным ОН-содержащим группам. В ИК-спектре обр. 3419, где это плечо



**Рис. 3. Атомные соотношения трехвалентных катионов (пояснения по расчету формул см. в тексте) в изученных в настоящей работе минералах группы гидроталькита из проявлений Теректинского хребта:**

1 — стихтит, Кызыл-Уюк; 2 — стихтит, Кара-Уюк; 3 — пироаурит, 4 — айоваит, 5 — вудаллит (все — Кызыл-Уюк).

выражено наиболее четко, отмечается также очень слабая полоса при 1735 см<sup>-1</sup>. В совокупности эти факты позволяют предположить наличие в минералах ряда стихтит—пироаурит небольшой примеси катиона Цунделя (т. е. гидратированного протона, H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) [Chukanov, Chervonnyi, 2016].

Полосы в интервале 1630—1660 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям молекул воды. Частота этой полосы закономерно возрастает с ростом содержания в минерале карбонатных групп.

Полосы в интервале 1360—1390 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям группы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. В ИК-спектре Cl-дефицитного айоваита (см. рис. 6; обр. 3413-1 — кривая 3) эта полоса имеет низкую интенсивность, из чего можно сделать вывод, что дефицит хлора восполняется преимущественно OH-группами и в значительно меньшей степени — группами CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

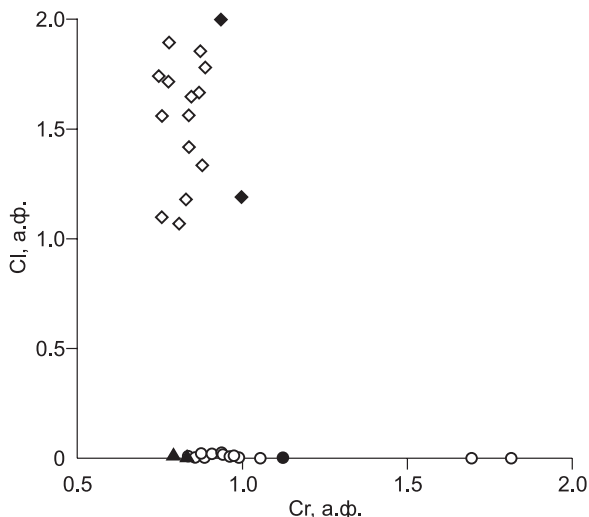
Интересной особенностью ИК-спектра айоваита из Талнахского месторождения является присутствие слабых, относительно узких полос при 1402 и 1284 см<sup>-1</sup>. Единственно возможным представляется отнесение последней полосы к группам BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>. Присутствие в ИК-спектре дублета в диапазоне 1260—1410 см<sup>-1</sup> характерно для сильноискаженного треугольника BO<sub>3</sub> [Чуканов и др., 2018].

Очень слабые полосы, присутствующие в ИК-спектрах в диапазоне 900—1100 см<sup>-1</sup>, скорее всего, обусловлены механическими примесями, в том числе примесью лизардита (полосы при 940 см<sup>-1</sup> и, возможно, при ~1076 см<sup>-1</sup>). Локальные деформационные колебания M··O—H и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, а также M<sup>3+</sup>··O-валентные колебания должны были бы проявляться в диапазоне 450—900 см<sup>-1</sup> в виде ряда узких полос. Вместо этого в ИК-спектрах минералов группы гидроталькита в средней части этого диапазона наблюдаются широкие, плохо разрешенные полосы. Таким образом, вместо локальных колебаний перечисленных типов реализуются смешанные решеточные моды с изменением углов M··O—H и O—C—O и длин связей M<sup>3+</sup>··O.

Более узкая полоса в интервале 371—413 см<sup>-1</sup> преимущественно связана с M··O-валентными колебаниями. С ростом средней массы M-катиона ее положение смещается в область низких частот.

Характерной чертой рамановского спектра стихтита, отличающей его от спектра айоваита, является наличие полос в области 1010—1060 см<sup>-1</sup>, относящихся к симметричным валентным колебаниям карбонатных групп (см. рис. 7).

При сравнении КР-спектра стихтита с литературными данными возникает проблема интерпретации запрещенной для симметричной CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-группы рамановской полосы в области 1350—1400 см<sup>-1</sup>, которая относится к асимметричным C—O-валентным колебаниям и не всегда присутствует в спектрах карбонатных СДГ. Рамановская полоса в области 1350—1400 см<sup>-1</sup> была зарегистрирована у стихтита с о. Тасмания [Mills et al., 2011], но не была обнаружена в спектре стихтита Теректинского хребта и при изучении синтетического аналога стихтита [Frost, Erickson, 2004]. Появление этой полосы было отнесено к примеси политипа 2H [Mills et al., 2011]. Однако недавнее исследование пироаурита-3R [Житова и др.,



**Рис. 4. Соотношения хрома и хлора в изученных в настоящей работе минералах группы гидроталькита из проявлений Теректинского хребта:**

Усл. обозн. см. на рис. 3.

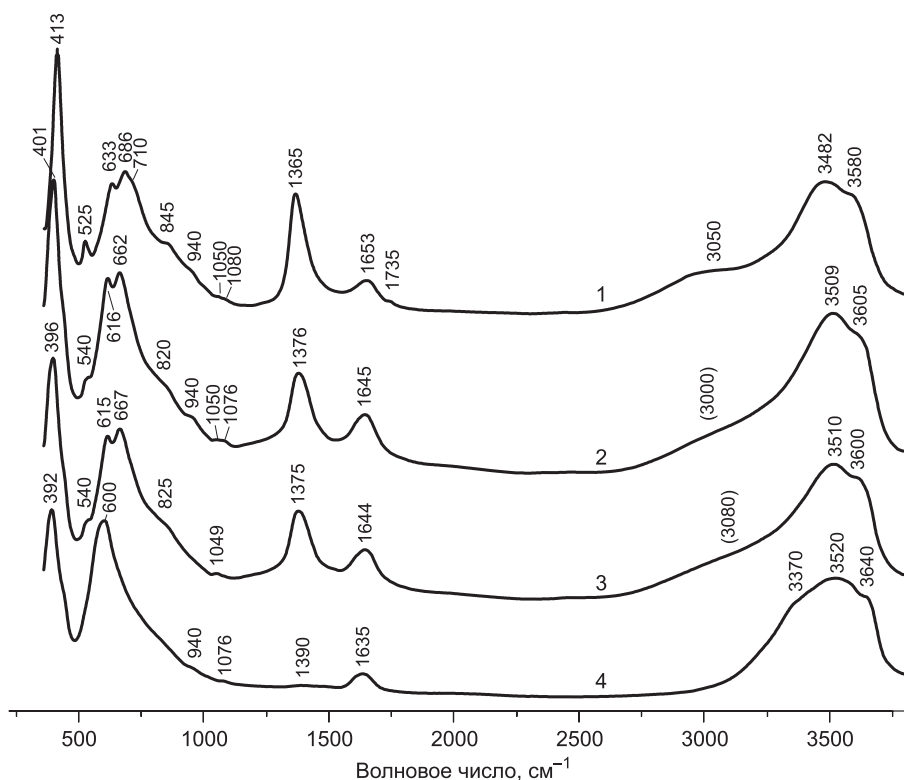


Рис. 5. ИК-спектры высокоглиноземистого стихтита, обр. 3419 (1), богатого  $\text{Fe}^{3+}$  стихтита, обр. 3417 (2), высокохромистого пироаурита, обр. 3413 (3) и промежуточного члена ряда айоваит—вудалит, обр. 3412 (4).

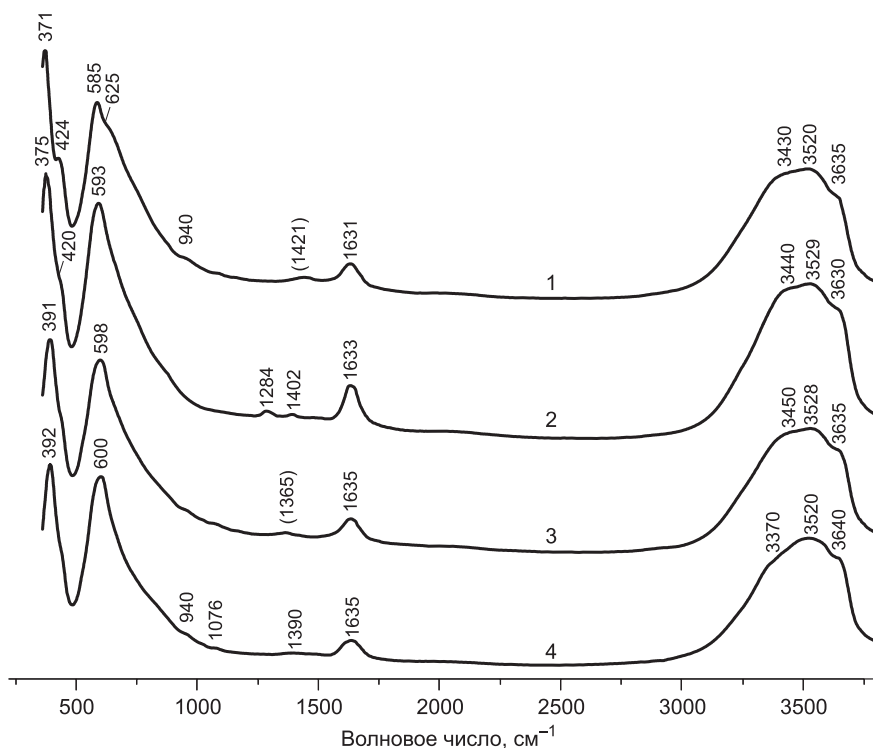
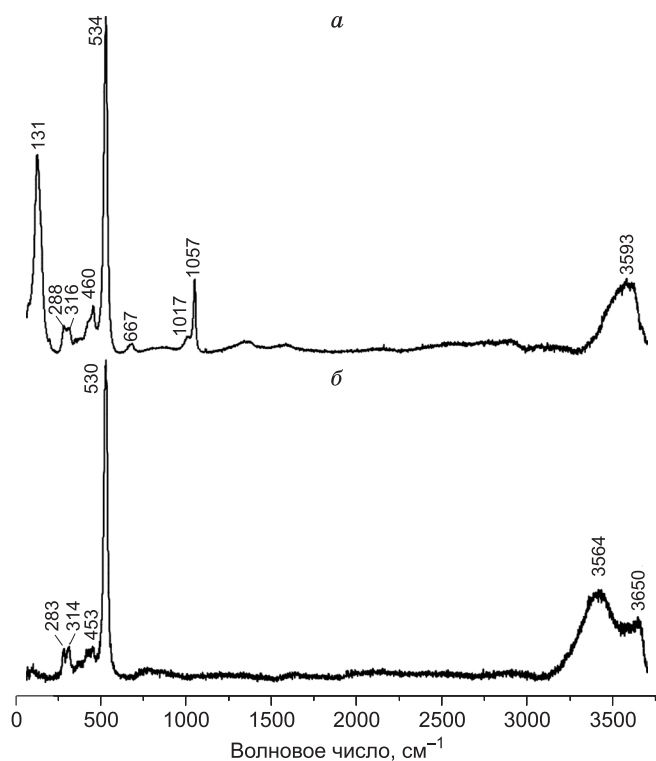


Рис. 6. ИК-спектры айоваита состава  $\text{Mg}_{5.87}\text{Fe}_{2.04}\text{Al}_{0.09}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1.87}(\text{OH})_{0.13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  из Коршуновского месторождения, Иркутская область (1), айоваита состава  $\text{Mg}_{6.01}\text{Fe}_{1.67}\text{Al}_{0.31}\text{Cr}_{0.01}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1.87}(\text{OH}, \text{VO}_3)_x\cdot n\text{H}_2\text{O}$  из Талнахского месторождения, Красноярский край (2), Cr-содержащего Cl-дефицитного айоваита, обр. 3413-1 (3) и промежуточного члена ряда айоваит—вудалит, обр. 3412 (4).



**Рис. 7. Рамановские спектры:**

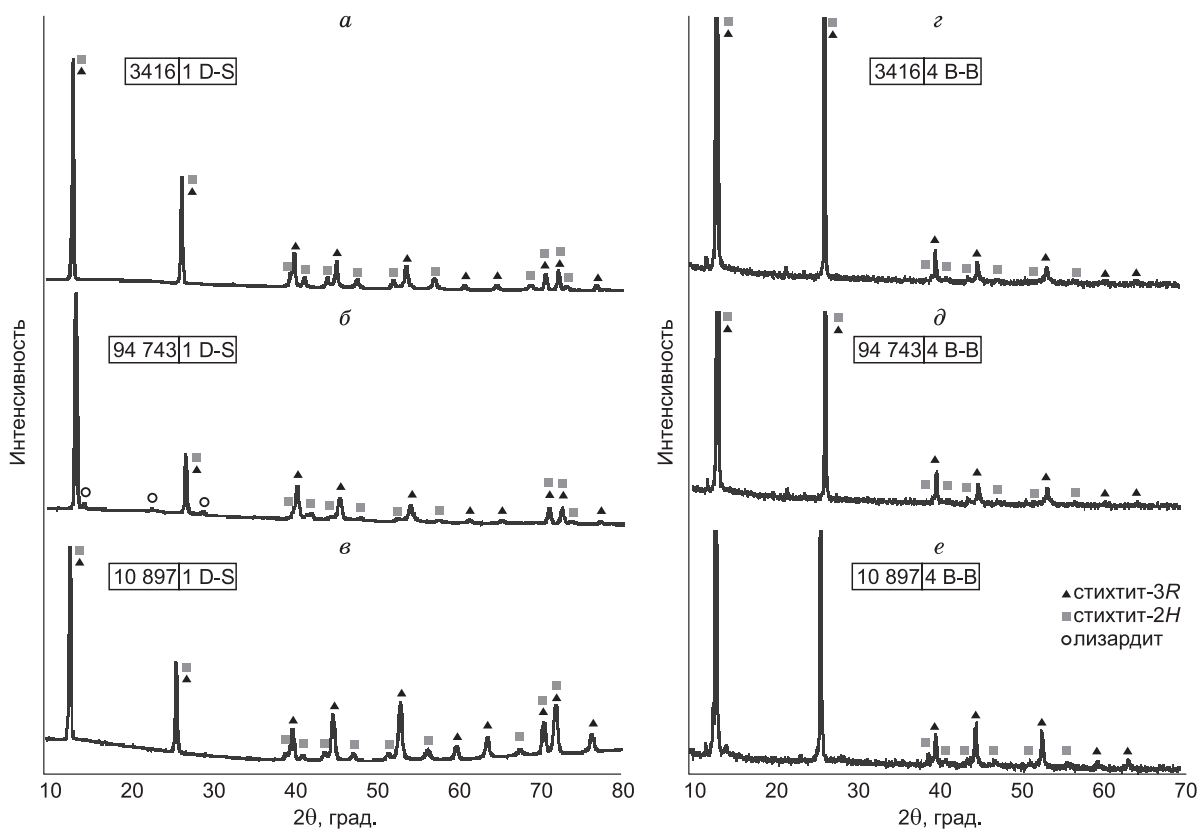
*a* — стихтита, обр. 3416, *б* — айоваита, обр. 10897.

2016], в котором примесь политипа *2H* не была обнаружена, показало наличие рамановской полосы при  $1346\text{ см}^{-1}$ . На основании этого мы предполагаем, что переменчивый характер появления полосы поглощения в области  $1350\text{—}1400\text{ см}^{-1}$  в рамановских спектрах карбонатных СДГ может быть связан с локальными ситуациями, приводящими к искажениям треугольника  $\text{CO}_3$ .

Интенсивные полосы с волновыми числами  $534$  и  $530\text{ см}^{-1}$  в КР-спектрах стихтита и айоваита очень близки по положению и интенсивности и отнесены нами к решеточным модам, в частности, к симметричным колебаниям связей  $\text{Mg—O—Mg}$  [Mora et al., 2014], а не к карбонатным группам, как было предположено в ряде предыдущих работ [Frost, Erickson, 2004; Theiss et al., 2013].

**Порошковая рентгенография.** Порошковые рентгенограммы исследованных образцов представлены на рис. 8. Помимо рефлексов

минералов группы гидроталькита на некоторых рентгенограммах присутствуют слабые отражения олизардита, который встречен в тесной ассоциации с ними (см. рис. 2).



**Рис. 8. Порошковые рентгенограммы изученных образцов, излучение  $\text{CoK}_\alpha$ :**

*a—в* — съемки в геометрии Дебая—Шеррера, *г—е* — съемки в геометрии Брэгга—Брентано, первый базальный рефлекс обрзан на значении относительной интенсивности  $\sim 20\%$ .



Таблица 2. Основные кристаллохимические характеристики изученных образцов

Образец	Фрагмент	$a^*$ , Å <sup>(1)</sup>	$d$ , Å <sup>(2)</sup>	$3R/2H/lizardite$ <sup>(3)</sup> , (= $3R/2H$ )	$3R/2H$ <sup>(4)</sup>
Стихтит					
3416 (ан. 4 в табл. 1)	1 D-S <sup>(5)</sup>	3.10	7.85	61/39 = 2/1	2/1
	2 D-S	3.10	7.85	76/24 = 3/1	4/1
	3 D-S	3.10	7.84	77/23 = 3/1	3/1
	4 B-B	—	7.90	—	3/1
94743	1 D-S	3.09	7.78	75/20/5 = 4/1	3/1
	2 D-S	3.08	7.76	72/24/4 = 3/1	3/1
	3 D-S	3.09	7.78	77/14/9 = 6/1	7/1
	4 B-B	—	7.78	—	— <sup>(6)</sup>
Айоваит					
10897 (ан. 9 в табл. 1)	1 D-S	3.10	8.01	—	5/1
	2 D-S	3.11	8.04	—	7/1
	3 D-S	3.11	8.04	—	7/1
	4 B-B	—	8.04	—	5/1

Примечание. <sup>(1)</sup> рассчитано исходя из  $d_{110} \times 2$ , <sup>(2)</sup> параметр  $c$  можно рассчитать исходя из  $d_{00n} \times 3$  (для  $3R$  политипа) или  $d_{00n} \times 2$  (для  $2H$  политипа), <sup>(3)</sup> рассчитано методом Ритвельда в программе Toras [Bruker AXS..., 2009]; <sup>(4)</sup> рассчитано по соотношению рефлексов 015( $3R$ )/013( $2H$ ); <sup>(5)</sup> 1, 2, 3 и 4 — номер зерна, D-S — геометрия Дебая—Шеррера, B-B — геометрия Брэгг—Брентано; <sup>(6)</sup> не рассчитывалось в связи с очень низкой интенсивностью небазальных рефлексов; прочерк — не рассчитывалось.

Наиболее детально изучены этим методом стихтит и айоваит из проявления Кызыл-Уюк. Они демонстрируют две типичные для минералов надгруппы гидроталькита политипные модификации:  $3R$  и  $2H$ . Для характеристики размеров элементарной ячейки использованы межслоевое расстояние ( $d_{00n}$ ), т. е. кратчайшее расстояние между двумя металл-гидроксильными слоями, и параметр  $a^*$  — расстояние между двумя ближайшими  $M$ -катионами, расположенными в соседних октаэдрах одного слоя. Для кристаллических структур, характеризующихся разупорядоченным распределением катионов в металл-гидроксильном слое, параметр  $a^*$  эквивалентен параметру  $a$  элементарной ячейки (как в нашем случае) (см. рис. 1), а для политипов, имеющих сверхструктуру в плоскости металл-гидроксильного слоя,  $a^*$  — параметр подъячейки; параметры  $d$  и  $a^*$  даны в табл. 2. Карбонатные и хлористые представители группы гидроталькита хорошо различаются по величине межслоевого расстояния ( $d_{00n}$ ), которое составляет  $\sim 7.8$  Å для первых (гидроталькит, пироаурит [Zhitova et al., 2016]) и  $\sim 8.0$  Å для вторых (например, 8.04 Å для айоваита [Braithwaite et al., 1994]). Близкие к этим значения межслоевых расстояний получены и для наших образцов (см. табл. 2).

Соотношение политипов  $3R/2H$  (см. табл. 2) для наших образцов рассчитано двумя способами: (1) опираясь на результаты, полученные методом Ритвельда (только для стихтита) с использованием программы Toras [Bruker AXS..., 2009], и (2) по соотношению интенсивностей рефлексов 015( $3R$ )/013( $2H$ ) (рис. 9). В качестве структурных моделей, использованных для расчета соотношения политипов стихти-

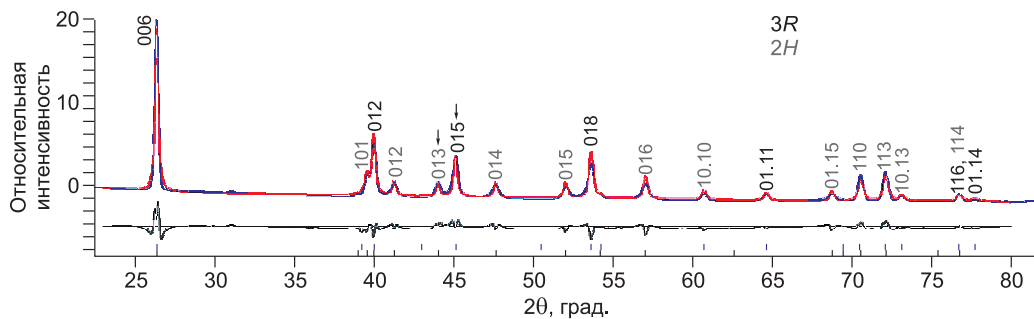


Рис. 9. Сопоставление экспериментальной и расчетной рентгенограмм стихтита (обр. 3416-1).

Стрелками показаны рефлексы, по соотношению интенсивности которых оценивалось  $3R/2H$ .

та методом Ритвельда, были взяты данные для гидроталькита-3*R* и гидроталькита-2*H* (аналоги соответствующих модификаций стихтита, но с Al вместо Cr), полученные ранее с использованием монокристаллической рентгеновской дифрактометрии [Zhitova, 2019]. В связи с тем, что структурная модель айоваита-2*H* неизвестна, уточнение методом Ритвельда для нашего айоваита не проводилось, а соотношение 3*R*/2*H* оценено только вторым методом. Поскольку для стихтита определение соотношения политипов было выполнено обоими методами (см. табл. 2), то удалось оценить величину расхождения в определении соотношения 3*R*/2*H* разными методами: она составила  $\leq 5\%$ . Например, для обр. 3416 2 D-S (см. табл. 2) отношение 3*R*/2*H*, определенное первым методом, составило 76/24, а вторым 4/1 (80/20), т. е. величина расхождения в значениях, определенных разными методами, составляет 4 %.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Химический состав и его вариации.** Как видно из табл. 1 и рисунков 3 и 4, на проявлении Кызыл-Уюк установлены четыре минерала группы гидроталькита, которые образуют систему твердых растворов. По соотношениям дополнительных анионов в ней можно выделить две обособленные серии — карбонатную, включающую стихтит и высокохромистый пирроаурит, и хлористую, к которой относятся высокожелезистые айоваит и вудаллит. Отметим, что находка вудаллита является первой для России. По межслоевому аниону эти серии разбиваются очень четко: карбонатные минералы практически лишены хлора, а хлористые — карбонатных групп, на что однозначно указывают электронно-зондовые (в части Cl) и ИК-спектроскопические (в части CO<sub>3</sub>) данные. Ярко иллюстрирует существование этого разрыва и тот факт, что агрегаты айоваита и стихтита при совместном нахождении всегда имеют резкую границу, причем признаков нарастания или замещения одного из этих минералов другим не наблюдается: можно с высокой долей вероятности предположить, что айоваит и стихтит в таких агрегатах кристаллизовались совместно. Это указывает на то, что практически полное разделение межслоевых анионов Cl<sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> между фазами вызвано их кристаллохимическими различиями, а не какой-либо геохимической или другой внешней причиной.

Содержание хлора в минералах серии айоваит—вудаллит существенно варьирует: от 1.1 до 2.0 а.ф. (см. табл. 1, рис. 4), но при этом ИК-спектры образцов с разным количеством Cl близки: в «неполнохлористом» айоваите также не наблюдается сколько-либо интенсивных полос поглощения групп CO<sub>3</sub>, как и в «полнохлористом» (см. рис. 5, 6). Вероятно, в межслоевом пространстве осуществляется замещение OH<sup>-</sup> → Cl<sup>-</sup>. По результатам детального изучения айоваита (включая количественное определение углерода) из щелочно-ультраосновного массива Палабора (ЮАР) [Braithwaite et al., 1994], его эмпирическая формула такова: (Mg<sub>5.9</sub>Fe<sub>0.1</sub><sup>2+</sup>(OH)<sub>16</sub>[Cl<sub>1.40</sub>(OH)<sub>0.48</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.06</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>). Таким образом, здесь тоже осуществляется замещение хлора в основном гидроксильными, а не карбонатными группами. Возможность такого замещения косвенно подтверждается и существованием минералов, в которых межслоевыми анионами выступают только гидроксильные группы, например, мейкснерита Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [Koritnig, Süsse, 1975]. Отдельно стоит отметить, что Р.Л. Фростом с соавторами [2005] было обнаружено, что в синтетическом аналоге айоваита на воздухе происходит изменение состава межслоевого пространства путем замещения хлора на карбонат, так называемое «окисление»<sup>1</sup>. В ходе нашей работы не было получено каких-либо свидетельств того, что такое замещение характерно для айоваита. Отсутствие замещения хлора карбонатом подтверждается наличием образцов с полным или практически полным заселением межслоевого пространства хлором (см. табл. 1), несмотря на то, что они несколько лет хранились на открытом воздухе.

Вторым фактором, обуславливающим разнообразие минералов группы гидроталькита проявления Кызыл-Уюк, является изоморфизм M<sup>3+</sup>-катионов. Как видно из рис. 3, большинство точек анализов на диаграмме Cr–Fe<sup>3+</sup>–Al группируется вокруг линии равных содержаний Cr и Fe, т. е. мы наблюдаем высокожелезные разновидности стихтита и вудаллита, переходные к высокохромистым разновидностям соответственно пирроаурита и айоваита. Содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в минералах, относящихся к этому достаточно компактному полю составов, варьирует от 8.7 до 11.4 мас. %. Кроме того, на Кызыл-Уюке встречен богатый Cr (до 21.3 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и обедненный Fe стихтит (см. табл. 1, ан. 2). Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во всех минералах этого проявления невысокое: от 1.3 до 2.3 мас. %.

Стихтит из Кара-Уюка заметно обогащен глиноземом (в среднем около 6 мас. %) и обеднен железом по сравнению с минералами проявления Кызыл-Уюк (см. табл. 1, ан. 1).

**Особенности кристаллической структуры.** На рентгенограммах теректинских стихтита и айоваита наблюдаются рефлексы типичных для СДГ политипов: 3*R* и 2*H*, а неотносящиеся к ним отражения соответствуют лизардиту. Таким образом, в нашем материале из Кызыл-Уюка стихтит-1*H* не обнаружен. Напомним, что на его присутствие было указано в работе А.С. Букина с соавторами [Bookin et

<sup>1</sup> Из цитированной работы непонятно, куда при этом девается хлор (Прим. авторов).

al., 1993], которые предположили, что он возникает при изменении «обычного» стихтита под действием света или рентгеновского облучения, и при этом минерал меняет сиреневый цвет на зеленый. Описанная ими модификация  $1H$  характеризовалась сокращением межслоевого расстояния на  $0.4 \text{ \AA}$  по сравнению с «нормальным» стихтитом (т. е. с  $7.8$  до  $7.4 \text{ \AA}$ ). Однако позже, в работе Г.К.Б. Хансена и К.Б. Коха [Hansen, Koch, 1996] отмечалось, что рефлексы, отнесенные А.С. Букиным с соавторами [Bookin et al., 1993] к стихтиту- $1H$ , на самом деле могут соответствовать примеси хлорита. Мы пришли к похожему выводу: стихтит, в том числе теректинский, не изменяется под воздействием света или рентгеновского облучения, а рефлексы, отнесенные А.С. Букиным с соавторами [Bookin et al., 1993] к предполагаемой примеси стихтита- $1H$ , на самом деле соответствуют механической примеси lizardita (который, кстати, имеет здесь как раз зеленый цвет). В дополнение к этому стоит заметить, что трудно предположить настолько сильное сокращение межслоевого расстояния (на  $0.4 \text{ \AA}$ ) без существенного изменения химического состава стихтита. Соответственно, эту гипотетическую «модификацию  $1H$ » уже нельзя было бы назвать стихтитом, даже если она действительно явилась бы продуктом некоей трансформации этого минерала.

Интересно, что на рентгенограммах теректинского айоваита помимо характерных отражений политипа  $3R$  [Allmann, Donnay, 1969; Braithwaite et al., 1994] четко прослеживаются рефлексы модификации  $2H$ . Насколько нам известно, это первое свидетельство того, что айоваит имеет не только  $3R$ , но и  $2H$  политип.

Исходя из предположения, что образование политипов СДГ определяется термодинамическими условиями [Allmann, 1968; Pausch et al., 1986; Melchiorre et al., 2017; Zhitova et al., 2018], логично заключить, что соотношение политипов  $3R/2H$  может являться индикаторной характеристикой, позволяющей оценивать условия образования минералов надгруппы гидроталькита. В нашем случае это могло бы указывать на условия серпентинизации [Melchiorre et al., 2017]. Ранее соотношение политипов  $3R/2H$  было определено для стихтита из района Дандас (Западная Тасмания, Австралия) и из Каапсехууп (Трансвааль, ЮАР) [Mills et al., 2011]. Нами для теректинских образцов установлено, что политип  $3R$  сильно превалирует над  $2H$  во всех случаях: самое низкое отношение  $3R/2H = 2/1$ . Таким образом, по соотношению политипов образцы стихтита Теректинского хребта близки к тасманийским, в которых  $3R/2H = 4/1$ , тогда как образцы из Каапсехууп сильно отличаются от теректинского и тасманийского материала высоким содержанием  $2H$  модификации:  $3R/2H = 55/45$  и  $46/54$  [Mills et al., 2011].

Авторы признательны В.С. Ледневу, предоставившему образцы для изучения и сведения об условиях нахождения минералов группы гидроталькита в проявлении Кызыл-Уюк. Исследования проведены в Ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель», специалистам которых авторы выражают благодарность.

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда, соглашение 17-77-10023.

## ЛИТЕРАТУРА

**Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г.** Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического дифрактометра Rigaku RAXIS RAPID II // Зап. РМО, 2017, № 146 (3), 104—107.

**Буслов М.М.** Тектоника и геодинамика Центрально-Азиатского складчатого пояса: роль позднепалеозойских крупноамплитудных сдвигов // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 66—90.

**Буслов М.М., Джен Х., Травин А.В., Отгонбаатар Д., Куликова А.В., Чен Минг, Глори С., Семаков Н.Н., Рубанова Е.С., Абилдаева М.А., Войтишек Е.Э., Трофимова Д.А.** Тектоника и геодинамика Горного Алтая и сопредельных структур Алтае-Саянской складчатой области // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (10), с. 1600—1627.

**Житова Е.С.** Кристаллохимия природных слоистых двойных гидроксидов: Автореф. дис.... к. г.-м. н., СПб, СПбГУ, 2016, 24 с.

**Татаринов А.В., Сапожников А.Н., Прокудин С.Г., Фролова Л.П.** Стихтит в серпентинитах Теректинского хребта (Горный Алтай) // Зап. ВМО, 1985, № 114, с. 575—580.

**Чуканов Н.В., Паникоровский Т.Л., Червонный А.Д.** О связи кристаллохимических характеристик минералов группы везувиана с их ИК-спектрами // Зап. РМО, 2018, № 146 (1), с. 112—128.

**Allmann R.** The crystal structure of pyroaurite // Acta Crystallogr., 1968, B24, p. 972—977.

**Allmann R., Donnay J.D.H.** About the structure of iowaite // Amer. Miner., 1969, № 54, p. 296—299.

**Ashwal L.D., Cairncross B.** Mineralogy and origin of stichtite in chromite-bearing serpentinites // Contr. Miner. Petrol., 1997, № 127, p. 75—86.

**Bookin A.S., Cherkashin V.I., Drits V.A.** Reinterpretation of the X-ray diffraction patterns of stichtite and reevesite // Clays Clay Miner., 1993, № 41, p. 631—634.

- Braithwaite R.S.W., Dunn P.J., Pritchard R.G., Paar W.H.** Iowaite, a re-investigation // *Miner. Mag.*, 1994, № 58, p. 79—85.
- Bruker AXS Topas V4.2:** general profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany, 2009.
- Buslov M.M., Saphonova I.Yu., Watanabe T., Obut O.T., Fujiwara Y., Iwata K., Semakov N.N., Sugai Y., Smirnova L.V., Kazansky A.Yu.** Evolution of the Paleo-Asian Ocean (Altai-Sayan Region, Central Asia) and collision of possible Gondwana-derived terranes with the southern marginal part of the Siberian continent // *Geosci. J.*, 2001, № 5, p. 203—224.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D.** Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Cham, Springer, 2016, 1109 p.
- Drits V.A., Bookin A.S.** Crystal structure and X-ray identification of layered double hydroxides // *Layered double hydroxides: present and future* / Ed. V. Rives. Nova Science Publishers, New York, 2001, p. 39—92.
- Evans D.G., Slade R.C.T.** Structural aspects of layered double hydroxides // *Layered double hydroxides (structure and bonding)* / Eds. X. Duan, D.G. Evans. Berlin, Heidelberg, Springer, 2006, v. 119, p. 1—88.
- Frost R.L., Erickson K.L.** Vibrational spectroscopy of stichtite // *Spectrochim. Acta, Part A*, 2004, v. 60, p. 3001—3005.
- Frost R.L., Adebajo M.O., Erickson K.L.** Raman spectroscopy of synthetic and natural iowaite // *Spectrochim. Acta, Part A*, 2005, № 61, p. 613—20.
- Grguric B.A.** Minerals of the MKD5 nickel deposit, Mount Keith, Western Australia // *Australian J. Miner.*, 2003, № 9, p. 55—71.
- Grguric B.A., Rosengren N.M., Fletcher C.M., Hronsky J.M.A.** Type 2 deposits: geology, mineralogy and processing of the Mount Keith and Yakabindi orebodies, Western Australia // *Soc. Econ. Geol. Spec. Publ.*, 2006, № 13, p. 119—138.
- Guo Q., Cao Y., Zhuang Y., Yang Y., Wang M., Wang Y.** Effective treatment of arsenic-bearing water by a layered double metal hydroxide: Iowaite // *Appl. Geochem.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.04.008>.
- Hansen H.C.B., Koch C.B.** Local ordering of chromium(III) in trioctahedral hydroxide sheets of stichtite studied by ion exchange chromatography // *Clay Miner.*, 1996, № 31, p. 53—61.
- Huang L., Wang J., Gao Y., Qiao Y., Zheng Q., Guo Z., Zhao Y., O'Hare D., Wang Q.** Synthesis of LiAl<sub>2</sub>-layered double hydroxides for CO<sub>2</sub> capture over a wide temperature range // *J. Mat. Chem., Sect. A*, 2014, № 2, p. 18454—18462.
- Koritnig S., Süsse P.** Meixnerit, Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>·4H<sub>2</sub>O, ein neues magnesium-aluminium-hydroxid-mineral // *Tschernak's Mineralogische und Petrologische Mitteilungen*, 1975, № 22, p. 79—87.
- Li F., Duan X.** Applications of layered double hydroxides / Eds. X. Duan, D.G. Evans. Layered double hydroxides (structure and bonding). Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, v. 119, p. 193—224.
- Melchiorre E.B., Bottrill R., Huss G.R., Lopez A.** Conditions of stichtite (Mg<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O) formation and its geochemical and isotope record of early Phanerozoic serpentizing environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2017, № 197, p. 43—61.
- Mills S.J., Whitfield P.S., Wilson S.A., Woodhouse J.N., Dipple G.M., Raudsepp M., Francis C.A.** The crystal structure of stichtite, re-examination of barbertonite, and the nature of polytypism in MgCr hydroxalcalites // *Amer. Miner.*, 2011, № 96, p. 179—187.
- Mills S.J., Christy A.G., Génin J.-M.R., Kameda T., Colombo F.** Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // *Miner. Mag.*, 2012, № 76, p. 1289—1336.
- Mills S.J., Christy A.G., Schmitt R.T.** The creation of neotypes for hydrotalcite // *Miner. Mag.*, 2016, № 80, p. 1023—1029.
- Mora M., Jiménez-Sanchidrián C., Ruiz R.R.** Raman spectroscopy study of layered-double hydroxides containing magnesium and trivalent metals // *Mater. Lett.*, 2014, № 120, p. 193—195.
- Ota T., Utsunomiya A., Uchio Y., Isozaki Y., Buslov M.M., Ishikawa A., Maruyama S., Kitajima K., Kaneko Y., Yamamoto H., Katayama I.** Geology of the Gorny Altai subduction-accretion complex, southern Siberia: Tectonic evolution of an Ediacaran-Cambrian intra-oceanic arc-trench system // *J. Asian Earth Sci.*, 2007, № 30, p. 666—695.
- Pausch I., Lohse H.-H., Schurmann K., Allmann R.** Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds // *Clays Clay Miner.*, 1986, v. 34, p. 507—510.
- Ram Reddy M.K., Xu Z.P., Lu G.Q. (Max), Diniz da Costa J.C.** Layered double hydroxides for CO<sub>2</sub> capture: structure, evolution and regeneration // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, № 45, p. 7504—7509.
- Rives V.** Layered double hydroxides: present and future. New York, Nova Science Publishers, 2001.
- Sideris P.J., Nielsen U.G., Gan Z., Grey C.P.** Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy // *Science*, 2008, № 321, p. 113—117.

**Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L.** Stichtite: a review // *Clay Miner.*, 2013, № 48, p. 143—148.

**Wang J., Huang L., Zheng Q., Qiao Y., Wang Q.** Layered double hydroxides/oxidized carbon nanotube nanocomposites for CO<sub>2</sub> capture // *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.02.010>.

**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<sub>3</sub> layered double hydroxides // *Appl. Clay Sci.*, 2016, № 130, p. 2–11.

**Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Mikhailova J.A.** Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 4. Crystal structures and evolution of structural complexity of quintinite polytypes from the Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, Russia // *Miner. Mag.*, 2018, doi: 10.1180/minmag.2017.081.046.

**Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Pekov I.V., Greenwell H.C.** Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 5. Single-crystal structure refinement of hydrotalcite, [Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>](CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> // *Miner. Mag.*, 2019, v. 83, № 2, p. 269–280.

*Рекомендована к печати 17 сентября 2018 г.  
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию  
26 апреля 2018 г.*