

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА: КРИСТАЛЛОХИМИЯ
И НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА “СТАРЫЕ” МИНЕРАЛЫ© 2025 г. Е. С. Житова^{1,*}, С. В. Кривовичев^{2,3}, И. В. Пеков⁴, А. А. Золотарев^{1,2}¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия³Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: zhitova_es@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2024 г.

После доработки 26.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Обобщены данные о структурах минералов группы гидроталькита — слоистых двойных гидроксидов с общей формулой $M_6^{2+}M_2^{3+}(\text{OH})_{16}A_{2/m}^{m-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}; M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{3+}; A = \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- \text{ и } \text{OH}^-$). Показано, что все они кристаллизуются со структурой 3R- и 2H-политипов без образования сверхструктур. Параметры a их элементарных ячеек находятся в интервале 3.05–3.13 Å. Характерные межслоевые расстояния (d_{00n}) для членов группы с карбонат- и хлорид-анионами составляют ~7.80 и 8.04 Å соответственно ($c = 2d_{00n}$ для 2H и $c = 3d_{00n}$ для 3R). На основе найденных кристаллографических закономерностей уточнены представления о трех минералах группы: таковит и дроиноит, скорее всего, соответствуют минералам группы квинтинита с $M^{2+} : M^{3+} = 2 : 1$, нежели минералам группы гидроталькита, а данные для ривесита говорят о том, что под этим названием могли быть описаны два минерала с $M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$ и $2 : 1$.

DOI: 10.31857/S0023476125020081, EDN: BYIKDR

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика минералов
надгруппы гидроталькита

Группа гидроталькита в минералогии на настоящий момент представлена 11 минеральными видами (табл. 1) — двойными гидроксидами со слоистым типом структуры (в литературе для природных и синтетических соединений этого типа широко используется название “слоистые двойные гидроксиды”) и входит в надгруппу гидроталькита общей численностью ~50 минеральных видов. Минералы группы гидроталькита имеют общую химическую формулу $M_6^{2+}M_2^{3+}(\text{OH})_{16}A_{2/m}^{m-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} и M^{3+} — двух- и трехвалентные катионы, A — дополнительный анион, а m — заряд аниона. Для природных представителей видообразующие катионы $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и $M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{3+}$, а в качестве анионов A выступают $\text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$ и OH^- (табл. 1). Два основных критерия для отнесения минералов к группе гидроталькита следующие: отношение двух- и трехвалентных катионов $M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$ и наличие в

составе “не объемных” (не тетраэдрических или октаэдрических) анионов A [14].

Кристаллические структуры минералов группы гидроталькита состоят из чередующихся слоев $[M_6^{2+}M_2^{3+}(\text{OH})_{16}]^{2+}$, образованных катионами в октаэдрической координации, и анионоводных слоев $[A(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-}$ [15, 16], где n — количество молекул воды (в идеальных формулах четыре молекулы, хотя реальное содержание может варьироваться даже в пределах одного минерального вида). За счет слоистой структуры минералы как группы, так и надгруппы гидроталькита характеризуются способностью к анионному обмену, что определяет их уникальную роль в материаловедении. Синтетические аналоги минералов надгруппы гидроталькита давно известны и используются в фармацевтике и катализе [17, 18], их активно внедряют в индустрию в качестве удобрений [19], биосовместимых [20] и огнезащитных материалов [21], сорбентов широкого спектра [22–24].

Минералы группы гидроталькита образуются, как правило, в результате низкотемпературных

Таблица 1. Минералы группы гидроталькита и их химические формулы

Минерал	Химическая формула	Литература
С карбонат-анионом		
Гидроталькит	$\text{Mg}_6^{2+}\text{Al}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[1, 2]
Пироаурит	$\text{Mg}_6^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[3]
Стихтит	$\text{Mg}_6^{2+}\text{Cr}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[4]
Десотельсит	$\text{Mg}_6^{2+}\text{Mn}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[5]
Казнахтит	$\text{Ni}_6^{2+}\text{Co}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[6]
Ривесит	$\text{Ni}_6^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[7, 8]
Таковит	$\text{Ni}_6^{2+}\text{Al}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[9]
С хлорид-анионом		
Айоваит	$\text{Mg}_6^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[10]
Дрониноит	$\text{Ni}_6^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[11]
Вудаллит	$\text{Mg}_6^{2+}\text{Cr}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[12]
С гидроксил-анионом		
Мейкснерит	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[13]

гидротермальных процессов, при серпентинизации и изменении серпентинитов [12, 25, 26] или имеют гипергенную природу, как, например, ривесит и дрониноит, образование которых связано, в том числе, с выветриванием железных метеоритов [7, 11]. Среди минералов группы гидроталькита наиболее широко распространены гидроталькит, пироаурит, стихтит и айоваит. Будучи гидроксидами с дополнительными молекулами H_2O , минералы надгруппы гидроталькита — одни из самых гидратированных природных соединений. Содержание воды в них может превышать 40 мас. %, что усложняет их структурную и химическую характеристику. Большинство минералов надгруппы гидроталькита нельзя считать достаточно охарактеризованными, особенно в структурном плане.

В 2008 г. на кафедре кристаллографии (тогда геологического факультета, сейчас Института наук о Земле) Санкт-Петербургского государственного университета была начата разработка темы по систематическому исследованию кристаллических структур минералов надгруппы гидроталькита. За это время накоплен существенный материал, позволяющий во многом по-новому взглянуть на группу гидроталькита, в которую входят самые “старые” и хорошо известные представители одноименной надгруппы.

В настоящей работе минералы группы гидроталькита рассмотрены в структурном аспекте, показаны некоторые проблемные моменты в их

описании, сделана попытка обобщить структурные принципы.

Краткая характеристика минералов группы гидроталькита

Гидроталькит $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ был открыт первым из минералов всей надгруппы в 1842 г. в образцах из Снарума (Норвегия) [1]. История его идентификации и изучения сложная, в том числе потому, что длительное время он и его аналог с отношением $\text{Mg} : \text{Al} = 2 : 1$, сегодня известный как квинтинит $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, описывали под общим названием “гидроталькит”, что породило существенную путаницу в географии распространения этих минералов и в их кристаллографических характеристиках, а затем распространилось на синтетические аналоги. В Снаруме позднее были выявлены “разновидности гидроталькита” с отношениями $M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$ и $2 : 1$, что в современной номенклатуре соответствует разным минеральным видам: гидроталькиту и квинтиниту соответственно [27, 28]. Исследование образцов “гидроталькита” из других месторождений [29, 30] показало, что многие из них являются квинтинитом. Эти новые факты и отсутствие материала первой находки поставили вопрос о существовании, собственно, гидроталькита в природе и корректности его старых описаний. Гидроталькит был успешно подтвержден в образцах из Снарума, хранящихся в Музее естествознания Берлина, с которыми, как предполагается, работал первооткрыватель минерала К. Хохштеттер [2]. Гидроталькит в большинстве случаев хороших кристаллов не образует и встречается в агрегатах изогнутых листочков, что долгое время препятствовало его монокристалльному дифрактометрическому исследованию. В [31] впервые методом рентгеноструктурного анализа была определена кристаллическая структура гидроталькита, который кристаллизуется в 3R- и 2H-политипах. Доказано, что находки в Снаруме, в Зеленцовской и Прасковье-Евгеньевской копиях на Южном Урале, в Талнахском медно-никелевом месторождении в Норильском районе, в Хибинском щелочном массиве на Кольском полуострове и в железорудном месторождении Сент-Лоренс в штате Нью-Йорк (США) однозначно относятся к минеральному виду гидроталькиту [31].

Пироаурит $\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — железистый аналог гидроталькита, описанный вторым из надгруппы (через 24 года после гидроталькита) в образцах из знаменитого месторождения марганца и железа Лонгбан в Швеции [3]. Пироаурит — первый из минералов надгруппы гидроталькита, для которого были проведены рентгенодифракционные исследования, определена кристаллическая структура (точнее, ее основной мотив) и показано существование двух политипов, ставших для надгруппы гидроталькита классическими:

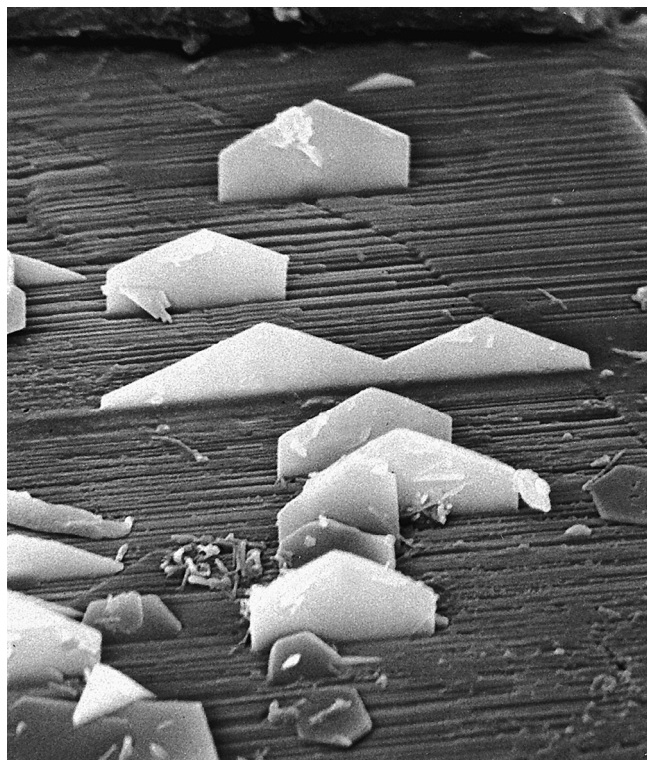


Рис. 1. Изображение пиреоурита из Ковдорского комплекса, полученное в режиме детектирования обратно рассеянных электронов. Примечание: ширина самой крупной пластинки пиреоурита около 100 мкм.

3R и 2H [32]. Пиреоурит встречается в кристаллах (рис. 1), цвет которых может сильно варьироваться: коричневый, золотисто-коричневый, светло-бежевый, зеленоватый, голубой, обычный и бесцветные кристаллы. Пиреоурит образует серии твердых растворов с гидроталькитом и стихтитом $\text{Mg}_6^{2+}\text{Cr}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Пиреоурит имеет Cl-аналог — айоваит. Предполагалось, что пиреоурит и айоваит могут переходить друг в друга в результате природного анионного обмена, однако находки, подтверждающие это, пока не описаны. Для 2H-модификации пиреоурита долгое время использовали название “шегрениит”, однако в рамках современной номенклатуры надгруппы гидроталькита оно дискредитировано в качестве видового и сегодня не применяется [14]. Кристаллическая структура пиреоурита определена с разной степенью детализации в работах разных лет (табл. 2). В природе пиреоурит кристаллизуется преимущественно в 3R-политипе.

Стихтит $\text{Mg}_6^{2+}\text{Cr}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — хромистый аналог гидроталькита и пиреоурита. Среди минералов надгруппы гидроталькита он образует наиболее крупные проявления: в серпентинитах его содержание может достигать 20% [25]. Стихтит встречается в высокохромистых серпентинитах зеленокаменных и офиолитовых поясов, где

он формируется во время так называемых “стихтитовых окон” — низкотемпературной (до 300°C) и низкобарической (1.2 ГПа) серпентинизации ультраосновных магматических горных пород (ультрабазитов, гипербазитов) островодужных комплексов [26]. В серпентинитах стихтит иногда встречается вместе с другими минералами надгруппы гидроталькита: пиреоуритом, вудаллитом и айоваитом, как, например, в проявлениях Теректинского хребта (Горный Алтай, Россия) [35], или с пиреоуритом, вудаллитом, айоваитом, гидроталькитом и маункейтитом — в серпентинизированном дуните горы Кейт (Западная Австралия) [12, 34]. Стихтит имеет сиреневый или фиолетовый цвет, по которому легко визуально идентифицируется в серпентинитах; в хорошо сформированных кристаллах он неизвестен. Образцы стихтита, как правило, представлены неразделимыми сростками 3R- и 2H-политипов, структура которых определена по порошковым данным методом Ритвельда [34].

Десотельсит $\text{Mg}_6\text{Mn}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — марганцевый аналог гидроталькита, пиреоурита и стихтита, единственный минерал надгруппы гидроталькита с видообразующим трехвалентным марганцем. Образуется он в серпентинитах [5], в том числе может быть гипергенным минералом, развивающимся по ультраосновным породам, что подтверждают находки в пяти проявлениях в Японии, где предполагалось образование десотельсита в нейтральных или щелочных условиях при температуре, близкой к комнатной [36]. Синтетический аналог минерала получен методами индуцированного гидролиза и соосаждения при pH 9 [47]. Десотельсит образует скопления пластинок достаточно необычного для минералов надгруппы гидроталькита ярко-оранжевого цвета; по облику и цвету он может быть визуально принят за пиреоурит. Обнаружен десотельсит в 3R-политипе, его кристаллическая структура изучена по монокристалльным данным в двух работах (табл. 2).

Казнахтит $\text{Ni}_6^{2+}\text{Co}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — Ni–Co-аналог описанных выше минералов. Он открыт недавно и пока известен только в Казнахтинской зоне офиолитов Теректинского хребта на Горном Алтае, где обнаружен в очень малом количестве в тесной ассоциации со стихтитом [6]. Казнахтит имеет зеленый цвет, в кристаллах неизвестен. Минерал изоструктурен гидроталькиту, пиреоуриту и стихтиту. Казнахтит обнаружен только в 3R-политипе, структурное уточнение выполнено методом Ритвельда (табл. 2). Отметим, что аналогичный минерал был ранее описан вблизи города Квачхон в Южной Корее.

Ривесит $\text{Ni}_6^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ впервые описан как продукт выветривания железного метеорита из кратера Вулф Крик (Западная Австралия) [7], а через несколько лет после этого отмечен в никелевых рудах в Барбертоне (ЮАР) как продукт

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки минералов группы гидроталькита

Минерал	Политип	a , Å	c , Å	V , Å ³	Литература
Гидроталькит**	3R	3.0728(9)	23.326(9)	190.7(1)	[31]
	3R	3.0626(3)	23.313(3)	189.37(4)	
	2H	3.046(1)	15.447(6)	124.39(8)	
	3R*	3.05(1)	23.36(1)	188.04(1)	[2]
	2H*	3.07(1)	15.62(5)	127.85(5)	
Пироаурит	3R	3.13	23.48999	199.3	[33]
	3R	3.109	23.41199	195.98	[15]
	3R	3.126(3)	23.52(2)	199.0(3)	[29]
	3R	3.1007(9)	23.34(1)	194.3(1)	
Стихтит	3R*	3.095518(31)	23.50421(67)	195.05	[34]
	2H*	3.09689	15.6193	129.731	
	2H*	3.09646(6)	15.627(1)	129.76	
	3R*	3.08–3.10	15.52–15.70		[35]
	2H*	3.08–3.10	23.28–23.55		
Десотельсит	3R	3.114(1)	23.39(2)	196.43	[5]
	3R	3.110(1)	23.488(9)		[36]
	3R	3.1238(2)	23.528(3)	198.83(4)	[37]
Казнахтит	3R	3.0515(3)	23.180(3)	186.93(4)	[6]
Ривесит	3R	6.15	45.61		[7]
	3R	3.079(3)	22.79(2)	187.11	[8]
	3R	3.085	23.355		[38]
Таковит	3R	3.0250	22.595	196.06(2)	[39]
	3R	3.0280(4)	22.45(2)	178.31(15)	
	3R	3.0290(2)	22.5995(15)	179.57	[40]
Айоваит	3R	3.119	24.52	206.577	[41]
	3R	3.1183(9)	24.113(8)	203.06	[42]
	3R	3.1077	23.885	199.772	[43]
Ст-обогащенный айоваит	3R*	3.10–3.11	24.03–24.12		[35]
	2H*	3.10–3.11	16.02–16.08		
Дрониноит	?6R***	6.206(2)	46.184(18)	1540.4(8)	[11, 44]
Вудаллит	3R	3.103(2)	24.111(24)	201.14	[12]
	3R	3.10124	23.6817****	197.25	[40]
Мейкснерит	3R	3.0463(15)	22.93(2)	184.28	[13]

*Параметры элементарной ячейки уточнены по порошковым данным.

**Структурные данные, опубликованные для “гидроталькита”, но по факту соответствующие квинтиниту даны в [45, 46].

***В [11, 44] указано, что все отражения совместимы с ячейкой меньших размеров: $R\bar{3}m$, $a = 3.101(1)$, $c = 23.092(9)$ Å.

****Карбонатсодержащий вудаллит (?).

гипергенного изменения виоларита [8]. Кристаллическую структуру минерала не определяли.

Таковит $\text{Ni}_6^{2+}\text{Al}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ впервые обнаружен в зоне выветривания серпентинитов вблизи деревни Таково (Сербия), где выявлен в тесной ассоциации с кварцем; материал

первоначально был охарактеризован как гидроксид никеля и алюминия [9]. Позднее было высказано предположение, что таковит подобен гидроталькиту. Затем проведено повторное исследование на материале из Таково и двух новых находках минерала в Австралии и Франции, а также на синтетическом

образце [39]. В результате показано присутствие карбонатной группы и подобие такового гидроталькиту по дифрактограмме и ИК-спектрам. Химическая формула такового утверждена как $\text{Ni}_6^{2+}\text{Al}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Его кристаллическая структура определена по данным монокристаллической рентгеновской дифракции на материале из Марокко, где таковит обнаружен в кристаллах [40].

Айоваит $\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — наиболее распространенный минерал надгруппы гидроталькита с анионом Cl^- и первый описанный среди них [10], Cl -аналог пирроаурита. Айоваит встречается в продуктах гидротермального изменения различных обогащенных Mg пород [48]. Определена структура только $3R$ -политипа айоваита (табл. 2), а наличие $2H$ -политипа предполагали только в обогащенных Sr образцах, переходных между айоваитом и вудаллитом [35].

Вудаллит $\text{Mg}_6\text{Cr}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — весьма редкий минерал, Sr -аналог айоваита и Cl -аналог стихтита, известный всего в нескольких проявлениях, где он обнаружен вместе со стихтитом в гидротермально измененных, предположительно, хлоридными растворами породах [12]. В кристаллах вудаллит неизвестен, описан в $3R$ -политипе (табл. 2).

Дрониноит $\text{Ni}_6^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — (в настоящей номенклатуре) Ni – Fe -аналог айоваита и вудаллита. Минерал является продуктом выветривания железного метеорита Дронино, найденного в Рязанской области [11]. На основе кристаллографических данных охарактеризован при первом описании (табл. 2) как $6R$ -политип, что необычно для надгруппы гидроталькита и обсуждается ниже. Структуру дрониноита не изучали.

Мейкснерит $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — единственный минерал надгруппы гидроталькита с видообразующим межслоевым гидроксильным анионом. Он описан на образцах из гидротермально измененных пирроповых серпентинитов Исперталя (Нижняя Австрия). Основное свидетельство в пользу гидроксильного аниона — менее интенсивный, чем у других минералов группы гидроталькита [13], пик карбонатной группы в ИК-спектре. В настоящей работе этот минерал не рассматривается.

Кристаллические структуры

Ранее для минералов группы гидроталькита были высказаны предположения о формировании двух- и трехвалентными катионами сверхструктур с большими периодами в плоскости слоя [49] и были теоретически предложены два типа схем катионного упорядочения (рис. 2). При структурном уточнении гидроталькита по данным монокристаллической рентгеновской дифракции [31] эти схемы не были обнаружены: в объеме кристалла двух- и трехвалентные катионы разупорядочены в слоях, что не исключает их упорядоченного расположения в

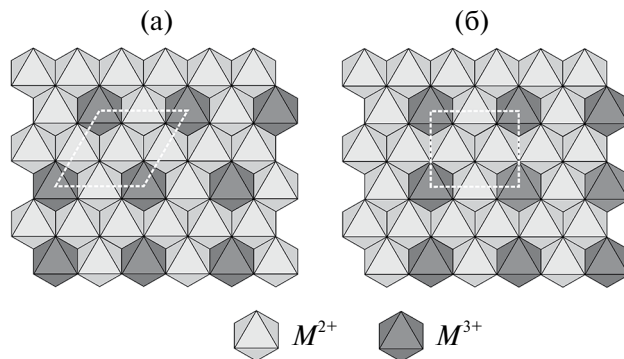


Рис. 2. Гипотетические сверхструктуры минералов группы гидроталькита (т.е. с $M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$): а — 2×2 , б — $\sqrt{3} \times 2$.

отдельных слоях. Справедливости ради отметим, что в составе гидроталькита главными катионами являются Mg^{2+} и Al^{3+} с близкими факторами рассеяния, поэтому данный минерал — не самый убедительный “кандидат” для подтверждения катионного упорядочения или его отсутствия. Контрастный (для рентгеновской дифракции) набор катионов имеет место в десотельсите, где двухвалентный катион представлен Mg^{2+} , а трехвалентный — Mn^{3+} . Эта пара катионов существенно различается размерами и факторами атомного рассеяния. Кроме того, для катиона Mn^{3+} характерно ян–теллеровское искажение, что способствует как катионному упорядочению, так и технической возможности его обнаружения. Однако монокристалльный рентгеноструктурный анализ десотельсита также показал разупорядоченное расположение Mg и Mn в октаэдрических слоях в объеме кристалла [37]. Ранее предложенные теоретические схемы на трехмерном уровне не подтверждаются, что не исключает слоевых схем упорядочения, не распространяющихся на весь объем кристалла. Таким образом, в структуре минералов группы гидроталькита имеется одна смешанная позиция для катиона, которая включает в себя двух- и трехвалентные катионы, каждый из которых видоопределяющий. Например, соотношение двух- и трехвалентных катионов в составе гидроталькита $\text{Mg} : \text{Al} = 3 : 1$. Соответственно, заселенность катионной позиции составит $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$. Видоопределяющая роль трехвалентного катиона определяется не наличием отдельной кристаллографической позиции, а способностью заряжать металлогидроксильные слои, компенсирующие заряд аниона.

Параметры элементарной ячейки и политипия

Одной из пионерских работ по определению кристаллических структур минералов надгруппы гидроталькита является статья Ч. Фрондела [50], посвященная политипам пирроаурита, гидроталькита и стихтита. В этой работе приведены параметры ячейки для ромбоэдрической ($a = 6.13$ – 6.19 ,

$c = 46.15\text{--}46.54 \text{ \AA}$) и гексагональной ($a = 6.12\text{--}6.20$, $c = 15.34\text{--}15.57 \text{ \AA}$) подгрупп минералов (в нынешней номенклатуре – политипов). Однако наряду с этим указано, что реально определенные (методами порошковой и монокристалльной рентгеновской дифракции) параметры элементарной ячейки составляют половину от приведенных значений a и c для ромбоэдрической группы и половину от значения a для гексагональной, т.е. $a = 3.065\text{--}3.085$, $c = 23.075\text{--}23.27 \text{ \AA}$ (ромбоэдрическая) и $a = 3.06\text{--}3.10$, $c = 15.34\text{--}15.57 \text{ \AA}$ (гексагональная). А удвоил и утроил параметры автор для того, чтобы получить целочисленные числа формульных единиц Z . Несмотря на это пояснение [50] и корректные структурные расшивки, выполненные за десять лет до появления работы Фрондела, Аминовым и Брумом [32], ошибочно удвоенные и утроенные параметры ячейки минералов надгруппы гидроталькита надолго закрепились в литературе. Более того, существовала практика исправления опубликованных данных: тогда как в оригинальных статьях приводили параметры для $3R$ -политипа, в карточках порошковых и монокристалльных баз данных параметры были удвоены и утроены, т.е. приведены к целочисленным значениям Z .

В последние годы проводилась работа по корректировке необоснованно увеличенных ячеек минералов надгруппы гидроталькита. Из минералов группы гидроталькита остался один, предположительно, шестислойный представитель – дрониноит ($a = 6.206(2)$, $c = 46.184(18) \text{ \AA}$) (табл. 2). Выбор шестислойной ячейки объяснен в [11] так: “все отражения полученной нами порошкограммы дрониноита формально могут быть проиндексированы в малой элементарной ячейке с той же ромбоэдрической ($R\bar{3}m$) симметрией и параметрами $a = 3.103(1)$, $c = 23.092(9) \text{ \AA}$. Однако нам представляется, что это лишь подъячейка: используя ее, мы получаем дробное значение $Z = \frac{3}{4}...$ ”. Порошковые данные, приведенные для дрониноита, действительно могут быть проиндексированы в ячейке $3R$ -политипа (табл. 3) с параметрами “подъячейки”, которая, скорее всего, является истинной элементарной ячейкой, поскольку дополнительные (сверхструктурные) рефлексы не обнаружены. В свете полученных в последнее десятилетие данных представляется наиболее корректным пересмотреть выбор элементарной ячейки дрониноита: судя по наблюдаемым отражениям, его политип стоит определить как $3R$, поскольку оснований для кратного увеличения ячейки нет.

Рассмотрим в общем виде вопрос целочисленных и нецелочисленных значений Z для минералов группы гидроталькита. В структуре $3R$ -политипа в одной элементарной ячейке находятся три катиона (по одному в каждом октаэдрическом слое), т.е. кристаллохимические формулы, рассчитанные на одну ячейку минералов надгруппы гидроталькита

Таблица 3. Сравнение экспериментально полученных данных порошковой рентгеновской дифракции дрониноита с расчетной рентгенограммой* для $3R$ -политипа данного минерала

$I_{\text{изм}}, \%$	$d_{\text{изм}}, \text{ \AA}$	h	k	l	$I_{\text{расч}}, \%$	$d_{\text{расч}}, \text{ \AA}$
100	7.76	0	0	3	100	7.70
40	3.88	0	0	6	37	3.849
25	2.64	1	0	1	<1	2.669
		0	1	2	23	2.617
5	2.58	0	0	9	<1	2.566
<5	2.46	1	0	4	<1	2.436
20	2.32	0	1	5	30	2.323
<5	2.08	1	0	7	<1	2.083
15	1.965	0	1	8	24	1.967
5	1.756	1	0	10	5	1.751
5	1.652	0	1	11	6	1.654
10	1.546	1	1	0	10	1.552
10	1.536	1	1	3	12	1.521
5	1.442	1	1	6	4	1.439
		0	2	1	<1	1.341
10**	1.337	2	0	2	2	1.335
		1	1	9	<1	1.328
10**	1.289	2	0	5	4	1.290
		0	0	18	<1	1.283
10**	1.216	2	0	8	4	1.218
		1	0	17	<1	1.212
[11]		Настоящая работа				

Примечание. Наиболее интенсивные (диагностические) линии выделены жирным шрифтом.

*Расчет сделан по структурной модели айоваита $3R$ [43, 51] с параметрами элементарной ячейки дрониноита $a = 3.101(1)$, $c = 23.092(9) \text{ \AA}$.

**Уширенные рефлексы.

с зарядами анионов 2– и 1–, будут иметь вид: $[M_{2.25}^{2+}M_{0.75}^{3+}(\text{OH})_6]^{0.75+}[(A^{2-})_{0.375}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]^{0.75-}$ и $[M_{2.25}^{2+}M_{0.75}^{3+}(\text{OH})_6]^{0.75+}[(A^-)_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]^{0.75-}$. Элементарная ячейка $2H$ -политипа содержит два катиона, и кристаллохимические формулы на одну ячейку для анионов с зарядами –2 и –1 будут иметь вид: $[M_{1.50}^{2+}M_{0.50}^{3+}(\text{OH})_4]^{0.50+}[(A^{2-})_{0.25}(\text{H}_2\text{O})_{1.0}]^{0.50-}$ и $[M_{1.50}^{2+}M_{0.50}^{3+}(\text{OH})_4]^{0.50+}[(A^-)_{0.50}(\text{H}_2\text{O})_{1.0}]^{0.50-}$ соответственно. Именно дробные коэффициенты в формулах (как отмечено выше) смущали исследователей, подвигая к искусственному увеличению ячейки. С учетом данных уточнения кристаллической структуры они могут быть интерпретированы следующим образом (на примере $3R$ -политипа): двух- и трехвалентные катионы статистически разупорядочены при отношении $M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$, т.е.

не каждая, а три из четырех (или 0.75) элементарных ячеек будут содержать трехвалентный катион. Понятно, что в реальной кристаллической структуре размещение аниона возможно только в тех ячейках, где есть трехвалентный (или компенсирующий заряд) катион. Если для однозарядного аниона (Cl^- , $(\text{OH})^-$) достаточно одного трехвалентного катиона (и одной элементарной ячейки), то для компенсации отрицательного заряда двухзарядного аниона (CO_3^{2-}) требуется соседство двух ячеек, содержащих трехвалентный катион (отсюда коэффициент 0.375, или $3/8$ для CO_3 : это означает, что в трех из каждых восьми элементарных ячеек есть карбонатная группа).

Таким образом, коэффициент химической формулы целочисленный для катионов в сумме и нецелочисленный при конкретизации заряда ($2+$ или $3+$), что вызвано разупорядочением катионов, имеющих разные заряды, и в кристаллической структуре выражается через смешанную катионную позицию. С этим же связаны нецелочисленные коэффициенты для анионов и молекул воды. Если бы расположение двух- и трехвалентных катионов (или молекул воды, или анионов) было упорядоченным, то это приводило бы к появлению сверхструктуры и, соответственно, дополнительных отражений на рентгенограммах, что являлось бы основанием для кратного увеличения параметров элементарной ячейки. Однако на дифракционных картинах минералов группы гидроталькита такие отражения ни разу достоверно не регистрировали. Искусственное увеличение параметров элементарной ячейки некорректно, поскольку оно не базируется на дополнительных отражениях, т.е. увеличение параметра a в 2 раза и c в 3 раза эквивалентно увеличению одного из параметров в 6 раз (возможны и другие комбинации), однако это приведет к тому, что параметры элементарной ячейки потеряют свой унифицированный и диагностический смысл. Для подобных структур следует признать необходимым использование дробного значения параметра Z .

*Параметры элементарной ячейки (подъязычки)
как диагностический критерий минералов*

Для слоистых минералов использование параметров элементарной ячейки в диагностических целях усложняется наличием политипов, причем политипия может быть вызвана не только разной периодичностью укладки слоев, как в группе гидроталькита, но и упорядочением катионов и/или анионов (с образованием сверхструктур, понижением симметрии), как это получено для минералов других групп в надгруппе гидроталькита. В связи с этим для сравнения кристаллографических параметров удобнее всего пользоваться термином подъязычки [31], выделив параметры a' (расстояние между двумя ближайшими позициями катионов в

одном октаэдрическом слое) и d_{00n} (межслоевое расстояние между двумя ближайшими октаэдрическими слоями). В [52] на примере минералов надгруппы гидроталькита с карбонат-анионом показано, что межслоевое расстояние линейно зависит от заряда октаэдрического слоя (в случае моноаниона), или от отношения $M^{2+} : M^{3+}$, которое, по сути, и определяет заряд октаэдрического слоя. Чем больше заряд слоя, тем меньше межслоевое расстояние и наоборот. Так, для минералов группы гидроталькита характерно $d_{00n} \sim 7.80 \text{ \AA}$ ($M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$), а для минералов группы квинтинита $d_{00n} \sim 7.56 \text{ \AA}$ ($M^{2+} : M^{3+} = 2 : 1$). Если проанализировать данные для представителей группы гидроталькита с карбонат-анионом по этому параметру, то увидим, что по межслоевым расстояниям ривесит (из Вулф Крик [7] и Барбертона [8]) и таковит (из Сербии, Франции, Австралии и Марокко) почти аналогичны членам надгруппы с $M^{2+} : M^{3+} = 2 : 1$, а не $3 : 1$ (табл. 4). Среди представителей группы с хлорид-анионом межслоевое расстояние в дрониноите существенно меньше, чем в айоваите, и почти идентично расстоянию в хлормагалюмините. На основании этого можно предположить, что для ривесита, таковита и дрониноита может существовать

Таблица 4. Параметры подъязычки минералов группы гидроталькита

Минерал	a , Å	c , Å
С карбонат-анионом		
Гидроталькит	3.05–3.07	7.72, 7.77–7.81
Пироаурит	3.10–3.13	7.78–7.82
Стихтит	3.08–3.10	7.76–7.85
Десотельсит	3.11–3.12	7.80–7.84
Казнахтит	3.05	7.73
	3.08	7.60(!)
	3.08	7.59(!)
Ривесит	3.09	7.79
	3.02	7.53(!)
Таковит	3.03	7.48(!)
	3.03	7.53(!)
С хлорид-анионом		
Айоваит	3.11–3.12	7.96, 8.04, 8.17
Cr-обогащенный айоваит	3.10–3.11	8.01–8.04
	3.10–3.11	8.01–8.04
Дрониноит	3.10	7.70(!)
Вудаллит	3.10	8.04
Карбонатсодержащий вудаллит	3.10	7.89
С гидроксил-анионом		
Мейкснерит	3.05	7.64

такая же путаница в определении отношения $M^{2+} : M^{3+}$, которая длительное время существовала для гидроталькита и квинтинита. Для разрешения этого вопроса необходимо обратиться к литературным данным.

Таковит из Таково был охарактеризован с формулой $5\text{NiO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и межслоевым расстоянием $d_{00n} = 7.57 \text{ \AA}$ [9]. Рентгенодифракционное исследование таковита из Таково (повторное), Австралии и Франции дало близкие межслоевые расстояния в диапазоне $7.50\text{--}7.57 \text{ \AA}$ [39]. Таковит из этих трех месторождений представлен мелкодисперсным материалом в тесной ассоциации с другими глиноземистыми минералами — каолинитом и бемитом. Ранее опубликованные химические составы таковита даны в табл. 5. Анализируя эти данные, можно увидеть, что содержание Al_2O_3 сильно варьируется, что ранее объясняли срастанием с другими алюминиевыми минералами. В результате перерасчета содержание Al_2O_3 было скорректировано: оно уменьшено практически в 3 раза в образце из Австралии и в 5 раз в образце из Франции; итоговые отношения $M^{2+} : M^{3+} = 5.73 : 2.28$ для австралийского образца и $M^{2+} : M^{3+} = 5.87 : 2.12$ легли в основу ныне принятой химической формулы минерала $\text{Ni}_{4.15}^{2+}\text{Al}_{1.85}^{3+}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{1.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [39]. Существенно позже структура таковита была определена с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции на образце из Марокко [40]. Химическая

формула этого образца в работе не приводится, однако исходя из экспериментально определенных заселенностей атомных позиций она может быть определена как $\text{Ni}_{4.15}^{2+}\text{Al}_{1.85}^{3+}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{1.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ni} : \text{Al} = 0.63 : 0.37$) [40], что соответствует $M^{2+} : M^{3+} \sim 2 : 1$, т.е. минералам группы квинтинита, а не гидроталькита. Подчеркнем, что межслоевое расстояние в этом образце близко к расстоянию в таковите из материала всех ранее описанных находок и составляет $7.53 \text{ \AA}$, что свидетельствует об идентичности материала всех четырех находок и позволяет полагать, что все они соответствуют таковиту с отношением $M^{2+} : M^{3+} = 2 : 1$.

Изучение истории исследования таковита показывает, что химические анализы чистого минерала не опубликованы, а при выводе принятой сегодня формулы содержание Al_2O_3 было сильно скорректировано (что уже не проверить). Важно, что во всех исследованиях был задействован явно структурно идентичный материал с $d_{00n} = 7.50\text{--}7.57 \text{ \AA}$, для которого по данным монокристалльной рентгеновской дифракции отношение $\text{Ni} : \text{Al}$ близко к $2 : 1$, а не к $3 : 1$, как в официально принятой химической формуле.

Ривесит. При исследовании химического состава ривесита из места первой находки (Вулф Крик, Западная Австралия) отмечено [7], что основными компонентами являются Ni и Fe , а их соотношение варьируется в разных частях образца и

Таблица 5. Химический состав и межслоевые расстояния таковита (по литературным данным)

Мас. %	Таково, Сербия	Австралия, Агнью, шахта Персеверанс		Франция, Вар	
Химический состав					
	1	1	2	1	2
SiO ₂	10.17	14.04		3.72	0.00
Al ₂ O ₃	20.16	20.18	8.26	37.53	7.62
Fe ₂ O ₃	1.78	2.33	2.33	0.54	0.54
Cr ₂ O ₃	0.06			0.08	0.08
NiO	37.24	34.73	34.73	31.97	31.97
CaO	0.47	0.14	0.14	0.21	0.21
MgO		0.63	0.63	0.25	0.25
Na ₂ O		0.24	0.24		
K ₂ O		0.07	0.07	0.01	0.01
H ₂ O + CO ₂	30.17	27.27	23.06	25.68	19.84
Сумма	100.51	99.63	69.46	99.99	60.52
Межслоевое расстояние					
d _{00n} , Å	7.57	7.50		7.50	
Литература	[9]			[39]	

Примечание. Наиболее сильное искажение характерно для содержания Al_2O_3 и корректность пересчета не проверяема; 1 — экспериментально измеренные значения; 2 — пересчет экспериментально измеренных значений с вычетом 30.2% каолинита для образца из Австралии и 31.5% бемита и 8.0% каолинита для образца из Франции.

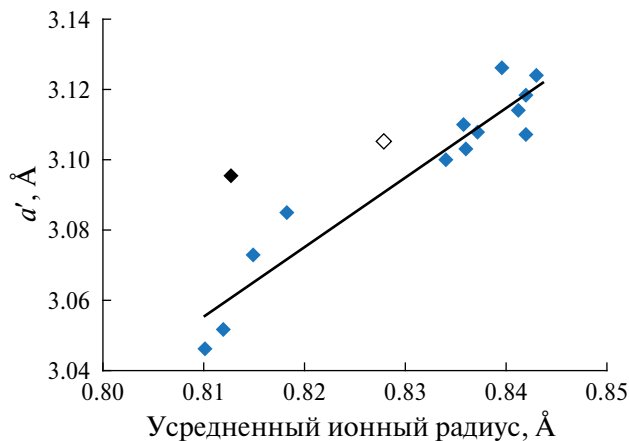


Рис. 3. Зависимость между усредненным радиусом катионов октаэдрического слоя и параметром a' : светлые ромбы — зависимость для минералов группы гидроталькита без таковита, ривесита и дрониноита ($R^2 = 0.91$); черный ромб — дрониноит с химическим составом, рассчитанным на соотношение $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$ ($R^2 = 0.73$); белый ромб — дрониноит с химическим составом, рассчитанным на соотношение $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ ($R^2 = 0.88$).

демонстрирует обратную корреляцию. Химическая формула минерала рассчитана для зон с наиболее высоким содержанием Ni (NiO 52.1 мас. %, Fe₂O₃ 18.1 мас. %), что приблизительно соответствует Ni₆²⁺Fe₂³⁺(OH)₁₆(CO₃)₄·4H₂O, другие анализы не приводятся; межслоевое расстояние приведено как $d_{00n} = 7.60$ Å [7]. Через несколько лет после этого ривесит был обнаружен в никелевой руде в районе Барбертон (ЮАР). Параметры его подъячейки оказались идентичны параметрам образца из Вулф Крик, а содержание NiO оказалось существенно меньше, чем при первом описании (в двух анализах NiO 36.51 и 36.13 мас. %, Fe₂O₃ 13.95 и 14.35 мас. %; примеси MgO, CoO и SiO₂ меньше 1 мас. % каждая), что соответствует Ni:Fe = 2.4–2.5:1 [8]. Существенно позже ривесит и казнахтит (на тот момент неназванный минеральный вид) были описаны в серпентинитах ультраосновных пород вблизи города Квачхон (Южная Корея) [38], где они образуют серию твердых растворов. Для ривесита из района Квачхона получено межслоевое расстояние $d_{00n} = 7.80$ Å, которое отличается от приведенных выше на 0.2 Å. Во всех эмпирических химических формулах отношение $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$, а замещения в них главным образом наблюдаются в части трехвалентных катионов Fe³⁺–Co³⁺: состав варьируется от (Ni_{5.84}²⁺Mg_{0.10})(Fe_{1.80}³⁺Co_{0.19})(OH)₁₆(CO₃)_{0.92}·nH₂O ($M^{2+}:M^{3+} = 3:1$) до (Ni_{5.72}²⁺Mg_{0.07})(Fe_{1.30}³⁺Co_{0.76})(OH)₁₆(CO₃)_{0.96}·nH₂O ($M^{2+}:M^{3+} \sim 3:1$).

Если полагаться на данные рентгеновской дифрактометрии, то три находки ривесита соответствуют двум разным минеральным видам (по аналогии с гидроталькитом и квинтинитом): с $M^{2+}:M^{3+} \sim 2:1$, т.е.

с идеальной формулой Ni₄²⁺Fe₂³⁺(OH)₁₂(CO₃)₃·3H₂O, и $d_{00n} \sim 7.60$ Å (Вулф Крик, Австралия и Барбертон, ЮАР); с $M^{2+}:M^{3+} \sim 3:1$, т.е. с идеальной формулой Ni₆²⁺Fe₂³⁺(OH)₁₆(CO₃)₄·4H₂O, и $d_{00n} \sim 7.80$ Å (Квачхон, Южная Корея).

Дрониноит. Для представителей группы гидроталькита с хлорид-анионом (айоваит, вудаллит) характерны межслоевые расстояния $d_{00n} \sim 8.03$ Å (табл. 2, 4). Из этого ряда выбивается дрониноит со значением $d_{00n} \sim 7.70$ Å, которое очень близко к межслоевому расстоянию в хлормагальмините $d_{00n} \sim 7.72$ Å (члене группы квинтинита) с формулой Mg₄Al₂(OH)₁₂Cl₂·3H₂O [53]. Ситуация с дрониноитом Ni₆²⁺Fe₂³⁺(OH)₁₆Cl₂·4H₂O существенно проще, чем с таковитом и ривеситом. В химическом составе дрониноита железо (FeO 12.5 мас. %, Fe₂O₃ 17.55 мас. %) было разделено на двух- и трехвалентное только исходя из условия (Ni+Fe²⁺)/Fe³⁺ = 3:1 [11]; тот же химический состав может быть пересчитан исходя из условия (Ni+Fe²⁺)/Fe³⁺ = 2:1 (при разделении железа как Fe²⁺:Fe³⁺ = 25:75, или FeO 6.99 мас. %, Fe₂O₃ 23.28 мас. %). Примечательно, что для дрониноита были определены две молекулы H₂O на формулу; такое же содержание воды было определено при структурном уточнении хлормагальминита [53].

Изменение химического состава отражается и на параметре a' , который у минералов группы гидроталькита напрямую связан со средним размером катионов, слагающих октаэдрический слой. В [43] было показано, что усредненный ионный радиус катиона (соотношение ионных радиусов оценивали согласно эмпирической химической формуле) линейно зависит от параметра a' :

$$y = 1.9871x + 1.4455,$$

где $y = a'$, x — усредненный радиус, $R^2 = 0.91$.

Это уравнение не касается дрониноита, ривесита и таковита. На рис. 2 представлена оригинальная корреляция, на которой отображены точки дрониноита с усредненным радиусом согласно химическому составу, приведенному в [11], и согласно предлагаемой в настоящей работе корректировке формулы (с пересчетом величины Fe²⁺/Fe³⁺ на основе кристаллографических данных). Из этого графика следует, что при отношении $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ корреляция состава с размером ячейки (в плоскости слоя) лучше, чем при $M^{2+}:M^{3+} = 3:1$. Таким образом, параметры d_{00n} и a' показывают схожесть в вопросе потенциальной идентификации минералов группы гидроталькита по данным рентгеновской дифрактометрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана связь параметров элементарной ячейки минералов группы гидроталькита с их химическим составом. Для этих минералов в

качестве диагностических могут быть использованы два параметра: a' — расстояние между двумя катионами октаэдрического слоя, которое напрямую зависит от среднего радиуса катионов, образующих октаэдрический слой, и d_{00n} — межслоевое расстояние, которое зависит как от дополнительного аниона A , входящего в состав анионо-водных слоев, так и от соотношения $M^{2+} : M^{3+}$, или заряда слоев. Сопоставление минералов группы гидроталькита по этим двум параметрам показывает, что дроиноит близок к минералам группы квинтинита ($M^{2+} : M^{3+} = 2 : 1$) и сильно отличается от минералов группы гидроталькита ($M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$). Это указывает на целесообразность корректировки его химической формулы в части отношения $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ и, вероятно, его перемещения из группы гидроталькита в группу квинтинита. Аналогично обстоит дело с ривеситом из Вулф Крик и Барбертона и с таковитом, которые, судя по кристаллографическим данным, скорее всего, относятся к группе квинтинита, а не гидроталькита.

Авторы выражают благодарность рецензентам за ценные замечания, а также коллективу кафедры кристаллографии СПбГУ и Ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ за многолетнюю поддержку, совместную и плодотворную работу.

Исследования выполнены в рамках проекта Российского научного фонда “Минералы и минералоподобные соединения со слоистыми кристаллическими структурами: состав, строение, свойства” (№ 22-77-10036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hochstetter C. // J. Prakt. Chem. 1842. V. 27. P. 375.
- Mills S.J., Christy A.G., Schmitt R. // Mineral. Mag. 2016. V. 80. P. 1023.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.040>
- Igelström L.J. // Öfversigt af Kongl. vetenskaps-akademien förhandlingar. 1866. V. 22 (9). P. 605.
- Petterd W.F. // Catalog of the Minerals of Tasmania. 3rd Edition, J. Vail Hobart. 1910. P. 167.
- Dunn P.J., Peacor D.R., Palmer T.D. // Am. Mineral. 1979. V. 64. P. 127.
- Kasatkin A.V., Britvin S.N., Krzhizhanovskaya M.G. et al. // Mineral. Mag. 2022. V. 86. P. 841.
<https://doi.org/10.1180/mgm.2022.65>
- White J.S., Henderson E.P., Mason B. // Am. Mineral. 1967. V. 52. P. 1190.
- de Waal S.A., Viljoen E.A. // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 1077.
- Maksimović Z. // Zapisnici SGD. 1955. V. 1955. P. 219.
- Kohls D.W., Rodda J.L. // Am. Mineral. 1967. V. 52. P. 1261.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В., Левицкая Л.А. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2008. Т. 137 (6). С. 38.
- Grguric B.A., Madsen I.C., Pring A. // Mineral. Mag. 2001. V. 65. P. 427.
<https://doi.org/10.1180/002646101300119501>
- Koritnig S., Süssse P. // Tscherm. Min. Petr. Mitt. 1975. V. 22. P. 79.
- Mills S.J., Christy A.G., Génin J.-M.R. et al. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 1289.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.5.10>
- Allmann R. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 972.
- Taylor H.F.W. // Mineral. Mag. 1973. V. 39. P. 377.
- Rives V. Layered Double Hydroxides: Present and Future. N.Y.: Nova Publishers, 2001.
- Duan X., Evans D.G. Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding. V. 119. Springer Science and Business Media, 2006.
- Singha R.A., Kesavan P.S., Ray S.S. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 20428.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01405>
- Mishra G., Dash B., Pandey S. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 153. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>
- Shao Z.B., Cui J., Lin X.B. et al. // Compos. A. Appl. Sci. 2022. V. 155. P. 106841.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.106841>
- Feng X., Long R., Wang L. et al. // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 284. P. 120099.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120099>
- Johnston A.L., Lester E., Williams O. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9 (4). P. 105197.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197>
- Veerabhadrappe M.G., Maroto-Valer M.M., Chen Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13 (10). P. 11805.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.0c20457>
- Татаринов А.В., Сапожников А.Н., Прокудин С.Г. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1985. Т. 114. С. 575.
- Melchiorre E.B., Bottrill R., Huss G.R. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 197. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.020>
- Stanimirova T. // Ann. Univ. Sofia. 2001. V. 94 (1). P. 73.
- Raade G. // Norsk Bergverksmuseum Skrift. 2013. V. 50. P. 55.
- Жимова Е.С., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2016. Т. 145 (3). С. 81.
- Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A. et al. // Crystals. 2023. V. 13 (5). 839.
<https://doi.org/10.3390/cryst13050839>
- Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Pekov I.V. et al. // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 269.
<https://doi.org/10.1180/mgm.2018.145>
- Aminoff G., Broomé B. // Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar. 1932. V. 9. P. 23.

33. Ingram L., Taylor H.F.W. // Mineral. Mag. 1967. V. 36 (280). P. 465.
34. Mills S.J., Whitfield P.S., Wilson S.A. et al. // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 179.
<https://doi.org/10.2138/am.2011.3531>
35. Житова Е.С., Пеков И.В., Чуканов Н.В. и др. // Геол. геофиз. 2020. Т. 61 (1). С. 47.
36. Matsubara S., Kato A., Nagashima K. // Bull. Natl. Sci. Mus. 1984. V. 10. P. 81.
37. Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Kasatkin A.V. et al. // Symmetry. 2023. V. 15. 1029.
<https://doi.org/10.3390/sym15051029>
38. Song Y., Moon H.S. // Clay Mineral. 1998. V. 33 (2). P. 285.
<https://doi.org/10.1180/000985598545480>
39. Bish D.L., Brindley G.W. // Am. Mineral. 1977. V. 62. P. 458.
40. Mills S.J., Whitfield P.S., Kampf A.R. et al. // J. Geosci. 2012. V. 58. P. 273.
<http://doi.org/10.3190/jgeosci.127>
41. Allmann R., Donnay J.D.H. // Am. Mineral. 1969. V. 54 (1–2). P. 296.
42. Braithwaite R.S.W., Dunn P.J., Pritchard R.G. et al. // Mineral. Mag. 1994. V. 58 (390). P. 79.
<https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.390.08>
43. Zhitova E.S., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al. // Appl. Clay Sci. 2023. V. 243. 107070.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107070>
44. Chukanov N.V., Pekov I.V., Levitskaya L.A. et al. // Geol. Ore Depos. 2009. V. 51. P. 767.
<https://doi.org/10.1134/S1075701509080091>
45. Allmann R., Jespen H.P. // N. Jb. Miner. Mh. 1969. V. 1969. P. 544.
46. Bellotto M., Rebours B., Clause O. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 8527.
<https://doi.org/10.1021/jp960039j>
47. Hansen H.C.B., Taylor R.M. // Clay Mineral. 1991. V. 26 (4). P. 507.
<https://doi.org/10.1180/claymin.1991.026.4.06>
48. Monnin C., Chavagnac V., Boulart C. et al. // Biogeosciences. 2014. V. 11 (20). P. 5687.
<https://doi.org/10.5194/bg-11-5687-2014>
49. Hofmeister W., Von Platen H. // Crystallogr. Rev. 1992. V. 3. P. 3.
<https://doi.org/10.1080/08893119208032964>
50. Frondel C. // Am. Mineral. 1941. V. 26 (5). P. 295.
51. Житова Е.С., Михайленко Д.С., Пеков И.В. и др. // Докл. РАН. Науки о Земле. 2024. Т. 515. № 7. С. 114.
52. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Pekov I.V. et al. // Appl. Clay Sci. 2016. V. 130. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.031>
53. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Pekov I.V. et al. // Minerals. 2019. V. 9 (4). 221.
<https://doi.org/10.3390/min9040221>

MINERALS OF THE HYDROTALCITE GROUP: CRYSTAL CHEMISTRY AND A NEW PERSPECTIVE ON 'OLD' MINERALS

E. S. Zhitova^{a,*}, S. V. Krivovich^{b,c}, I. V. Pekov^d, A. A. Zolotarev^{a,b}

^a*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

^b*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

^c*Kola Scientific Center RAS, Apatity, Russia*

^d*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: zhitova_es@mail.ru

Abstract. The paper summarizes the data on the structures of hydrotalcite group minerals – layered double hydroxides with the general formula $M_6^{2+}M_2^{3+}(\text{OH})_{16}A_{2/m}^{m-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{3+}$; $A = \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$ and OH^-). It is shown that all of them crystallize with the structure of 3R- and 2H-polytypes without the formation of superstructures. The *a* unit-cell parameter is in the range of 3.05–3.13 Å. The characteristic interlayer distances (d_{00n}) for the members of the group with carbonate and chloride anions are ~7.80 and 8.04 Å, respectively ($c = d_{00n} \times 2$ for 2H and $c = d_{00n} \times 3$ for 3R). Three hydrotalcite group minerals should be reconsidered taking into account new crystallographic data and regularities: takovite and droninoite most likely correspond to minerals of the quintinite group with $M^{2+} : M^{3+} = 2 : 1$, rather than to minerals of the hydrotalcite group, and the data on reevesite indicate that this name could describe two minerals with $M^{2+} : M^{3+} = 3 : 1$ and $2 : 1$.